CORSO DI CHIMICA

F. SESTINI e A. FUNARO

CORSO

DI

CHIMICA

AD USO DELLE SCUOLE SECONDARIE

CON 201 FIGURE E UNA TAVOLA CROMO-LITOGRAFICA

TREDICESIMA EDIZIONE

VII^a COMPLETAMENTE RIVEDUTA E CORRETTA

PER CURA DEL

Prof. QUIRINO SESTINI

LIVORNO
RAFFAELLO GIUSTI, EDITORE
LIBRAIO-TIPOGRAFO

1921

PREFAZIONE

Nel presentare ai colleghi ed agli alunni delle scuole italiane una nuova edizione di questo libro non potrei che ripetere quanto dicevo nella precedente edizione:

“ Se gli istituti tecnici avessero il solo insegnamento della chimica generale del 3° Corso (che speriamo non sarà *mai* portato ai giovanetti impreparati del 2° anno), certo che l'opera dovrebbe dirsi di mole eccessiva in confronto al programma.

Ma sia per la necessità che i giovani abbiano nel loro libro di testo, oltre alle nozioni impartite dall'insegnante nella scuola, quanto è poi necessario conoscere per eseguire con profitto le esercitazioni di laboratorio; come per le necessarie esigenze di alcune sezioni speciali, agronomiche ed industriali; come infine per la varietà dell'intonazione da darsi allo svolgimento del corso di chimica in quei casi, assai frequenti, in cui viene impartito separatamente alle sezioni più comuni, cioè: fisico-matematica, commercio-ragioneria ed agrimensura, il libro deve contenere nozioni assai più ampie di quelle che l'insegnante può svolgere in ogni classe.

Ad evitare perciò confusione tra le due parti, che non possono esser materialmente separate, ho usato nello svolgimento di ogni capitolo un carattere più grande per le nozioni più semplici e necessarie ed un carattere tipografico più mi-

nuto per quelle parti che l'insegnante può suntare o trascurare a suo piacere.

In tal modo mi è parso che solamente potessero soddisfarsi desideri così diversi come quelli che ho sopra accennato e che più volte i colleghi mi hanno manifestato.

I recenti avvenimenti hanno dimostrato quale enorme importanza abbia la preparazione tecnica e scientifica di un popolo (segnatamente nel campo della chimica) per mettere in maggior valore tutte le sue risorse naturali. Non intendo con questo che tutti debbano conoscere profondamente questa scienza, ma che tutte le persone colte abbiano le nozioni fondamentali che permettano la formazione di quell'ambiente in cui le iniziative industriali e tecniche possano facilmente svolgersi. Poche scienze sono a continuo contatto della vita, delle industrie, dei commerci, di ogni attività umana insomma come la nostra, che ultima nata tra le figlie di Minerva, non è rimasta per importanza ad alcuna altra seconda.

Sono perciò persuaso che nell'istruzione tecnica e industriale l'insegnamento della chimica debba essere aumentato ed intensificato in avvenire, per il bene del nostro Paese, perciò se l'unico difetto che si dovesse trovare in questo libro fosse la mole un po' eccessiva, ne sarei veramente soddisfatto.

Ma io non sono davvero così poco modesto, e son certo che malgrado le cure assidue da me poste in ogni nuova edizione, questo libro avrà ancora molte mende, che sfuggono all'occhio mio come i difetti de' figli all'occhio amoroso dei genitori; sarò perciò grato ognora a quei colleghi che me li facciano presenti „.

Circa le variazioni ed aggiunte portate a questa edizione, esse si riferiscono alle più importanti scoperte ed applicazioni avvenute in questi ultimi anni, nonchè a qualche ritocco alle nozioni di chimica generale.

Per la prima accennerò ai seguenti argomenti: *Numeri atomici*, *costituzione dell'atomo*, *legge di periodicità* in rapporto ai numeri atomici, *elementi radioattivi*, *sintesi dell'ammoniaca*, ecc.

In rapporto ai ritocchi alle leggi generali ho modificato alquanto il primo capitolo delle leggi fondamentali della chimica, sembrandomi di raggiungere una maggior chiarezza, ed aggiunto alle leggi della termochimica un breve capitoletto sugli *equilibrî chimici* compilato dal collega Dr Carmelo Russo, il quale ha pure collaborato alla revisione delle bozze, specialmente per la seconda parte del libro.

Di tutto ciò mi è grato porgergli sincere azioni di grazie.

Bergamo, aprile 1921.

Q. Sestini

INDICE

CHIMICA DEI COMPOSTI DEL CARBONIO

C. S. G. S.

INTRODUZIONE

1. Materia ed energìa. — I nostri sensi ci avvertono continuamente dell'esistenza intorno a noi di un numero grandissimo di *cose*, che nel loro insieme costituiscono la *Natura* o l'*Universo*. Si indica col nome di ***materia*** tutto ciò che forma queste cose tanto svariate e che direttamente o indirettamente possiamo percepire coi nostri sensi.

Le porzioni limitate e definite di materia si dicono ***corpi***, mentre quando non vogliamo riferirci alla forma ed ai limiti della materia che esaminiamo, ma bensì alla sua costituzione ed alle sue qualità, diciamo di aver a che fare con una determinata ***sostanza***.

Per esempio, un calamaio, una boccia, un bicchiere sono diversi *corpi* formati da una stessa *sostanza*; il vetro.

Corpi della stessa forma possono invece esser formati da varie *sostanze*, come ad esempio dei cubi identici, ma formati di vetro, di porcellana, di rame, di ferro ecc.

Ma oltre all'esistenza della materia noi avvertiamo coi nostri sensi l'accadere di molti mutamenti nella materia stessa; anzi nessuno dei tanti oggetti che ci stanno attorno può dirsi assolutamente immutabile. I corpi caldi si raffreddano, i corpi riscaldati oltre certi limiti divengono luminosi, strofinati in speciali condizioni possono acquistare la proprietà di attrarre e respingere altri corpi; il ferro ed i metalli ordinari arrugginiscono e alla lunga cadono in polvere, l'argento si annerisce alla superficie, e così di seguito. Questi cambiamenti che avvengono continuamente nella materia costituiscono i *fenomeni* naturali, e le cause determinanti questi continui cambiamenti, sebbene apparentemente diverse nelle loro manifestazioni, hanno a comune la proprietà di produrre cangiamenti di stato o di posizione nei corpi materiali e si comprendono tutte col nome di *energìa*. La molteplicità dei fenomeni naturali ha portato ad ammettere qualche differenza nelle cause efficienti, ma effettivamente non c'è che diversa

Le *reazioni chimiche* possono aver luogo e si effettuano in tutti i corpi, qualunque sieno le loro proprietà e il loro stato fisico, e i mutamenti chimici debbono, da quello che si è detto, essere sempre accompagnati da fenomeni fisici, per modo tale, che la chimica e la fisica non sono scienze indipendenti l'una dall'altra; ma di continuo fra loro si aiutano e si completano.

Diconsi ***solide*** le sostanze che, come il ferro o il legno, *si presentano dotate di forma propria*, che conservano quando non intervengono azioni esterne.

Sono chiamate ***liquide*** le sostanze come l'acqua o l'olio, le quali non hanno forma propria, tendono a riunirsi in goccie, e *prendono la forma dei recipienti che le contengono*, entro i quali allo stato di riposo si dispongono colla superficie libera perfettamente orizzontale.

Gassose sono le sostanze come l'aria o il gas illuminante, che *hanno tendenza a diffondersi uniformemente* nello spazio ad esse offerto o, come anche si dice, ad espandersi. Per questa facile espansività il volume dei gas è suscettibile assai più di quello dei solidi e dei liquidi di mutar facilmente, ed infatti le sostanze gassose sono massimamente compressibili ed elastiche.

4. Stati di aggregazione. — Tutte le sostanze per opportune variazioni di *temperatura* e di *pressione* sono suscettibili di passare da uno stato di aggregazione ad un altro, pur rimanendone invariata la natura e la intima costituzione.

È noto che comprimendo un gas il suo volume diminuisce, onde il volume dipende dalle pressioni a cui è sottoposto; talchè restando costante la temperatura, si trova approssimativamente, secondo la legge di Boyle e Mariotte, che il volume di una massa di gas è in ragione inversa della pressione. La teoria dinamica o cinetica dei gas spiega queste proprietà col supporre, che le sostanze allo stato gassoso siano costituite da particelle o ***molecole*** animate da movimento rettilineo, le quali incontrandosi fra di loro ed urtando contro le pareti del vaso che le racchiude, rimbalzino come corpi elastici prendendo un'altra direzione rettilinea; e così seguitino a muoversi di continuo, producendo con la somma delle quantità di moto comunicate a una parete coi loro urti, quel che si è chiamato ***pressione del gas***.

È ovvio che col numero delle molecole presenti in un dato spazio, deve crescere il numero degli urti, e quindi a una maggiore concentrazione deve corrispondere una pressione maggiore; invece ad un volume maggiore deve corrispondere una pressione minore secondo la legge di Boyle.

Anche per effetto del calore, che è un modo di movimento della materia, si opera il lavoro meccanico che consiste nell'allontanamento o ravvicinamento delle molecole e che si manifesta colla variazione del volume dei corpi.

5. Mutamenti di stato fisico. — Tutti i solidi scaldati convenientemente possono liquefarsi e passare poi per più elevata temperatura allo stato gassoso, o divenir vapori; intendendosi per vapore un corpo allo stato gassoso fino a che si trova ad una temperatura e pressione non molto lontano da quelle in cui avvenne il cambiamento di stato fisico. Così per sottrazione di calore si può effettuare il cambiamento di stato inverso; i gas, cioè divengono liquidi, e i liquidi solidi; ed inoltre quando un corpo gassoso riprende lo stato

liquido restituisce allo stato di libertà tutto il calore occorso per trasformarlo da liquido a gas.

Anche per effetto della pressione si può riuscire a modificare lo stato fisico dei corpi. La influenza della pressione si fa sentire in special modo sulle sostanze allo stato gassoso, che per aumento di pressione passano al liquido e viceversa.

La sola pressione però non vale a produrre la liquefazione di un gas, se questo non sia raffreddato fino al di sotto della così detta ***temperatura critica***, *al disotto della quale soltanto è possibile liquefare un gas* per aumento di pressione. A questo punto si ritiene che le collisioni tra le molecole vicine si facciano sempre più frequenti, mentre la forza attrattiva fra di esse aumenta di intensità per la diminuita distanza; ne consegue una minor libertà dei moti molecolari, per cui le molecole costrette in minor spazio, si vengono a raggruppare in sistemi sempre più complessi, fino a che il corpo è condensato, è divenuto liquido.

Il chimico trae profitto da questi cambiamenti di stato fisico per distinguere, caratterizzare e riconoscere le varie sostanze. Infatti ogni cambiamento di stato avviene a temperatura fissa per una data pressione. Così l'acqua scaldata comincia a bollire (cambiandosi rapidamente in vapore) a 100° alla pressione ordinaria, e il vapore raffreddandosi torna ad essere acqua liquida, e questa si consolida a 0° e diventa ghiaccio. Lo zolfo fonde a 114° e bolle a 440°. Il gas cloro si liquefà a 5,7 atmosfere di pressione alla temperatura di 15°.

Importa pertanto al chimico di sapere come procurarsi il passaggio dei corpi da uno stato fisico all'altro, e come determinare speditamente questi punti di fusione, di ebollizione e di solidificazione. Queste sono cose che insegna la fisica; ma che pure è conveniente ripetere in un corso di chimica, per dare modo di imparare la pratica di cotali operazioni.

Punto di fusione. — Il modo più semplice di prendere il punto di fusione di una sostanza solida consiste nel notare la temperatura che indica un termometro immerso nella massa del corpo riscaldato che comincia a fondere; temperatura che si mantiene costante fino a che vi è sostanza da fondere. Quando non sia possibile operare in tal modo, per la piccola quantità di sostanza di cui si dispone, si procede altrimenti; e cioè, si introduce la sostanza ridotta in polvere in un piccolo tubo di vetro D a pareti sottili, chiuso al fondo. Il tubo contenente la sostanza si immerge legato al bulbo di un termometro BC in un doppio bagno A, B di acqua, olio o paraffina (fig. 1), che viene riscaldato con precauzione e gradualmente. Col termometro stesso si agita il liquido per avere una temperatura uniforme nel bagno. Il mercurio nel termometro deve salire a poco a poco: quando la sostanza contenuta nel tubetto diviene liquida, allora si nota il grado termometrico al quale essa fonde. L'operazione vuol esser ripetuta più volte, e la media dei resultati ottenuti darà con esattezza il punto di fusione della sostanza esaminata. Il punto di fusione è influenzato pochissimo dalla pressione. L'acqua ad esempio, abbassa il suo punto di fusione di 0°,0075

Fig. 1.

per l'aumento di pressione di una atmosfera. La maggior parte delle sostanze che noi conosciamo hanno un *punto di fusione* ben determinato e sono capaci di assumere forma cristallina. Esse diconsi perciò sostanze *cristalline* o ***anisotrope***, perchè le azioni delle forze agenti su di esse si propagano diversamente nei vari sensi. Esistono però alcune sostanze che non hanno un determinato punto di fusione, ma si rammolliscono sempre più per l'elevarsi della temperatura, come fanno il vetro, la cera, la pece, la paraffina, molte resine, ecc. Queste sostanze diconsi ***isotrope*** perchè le azioni delle forze agenti su di esse si propagano ugualmente in tutti i sensi. Esse possono paragonarsi a sostanze liquide che abbiano fortissimo *attrito interno*.

Punto di ebollizione. — Il punto di ebollizione è dato dalla temperatura che ha il vapore emesso da un liquido che bolle. Per determinare questo punto bisogna immergere un termometro nel vapore che si svolge da un liquido che bolle, il quale non deve essere però *soprariscaldato*. Perciò nel liquido bollente si introducono dei ritagli di platino o dei fili di vetro, che rendono la ebollizione più regolare lasciando svolgere delle bolle di aria. Si intende che si deve tener conto della pressione atmosferica a cui si opera, giacchè variando questa, varia assai anche il punto di ebollizione.

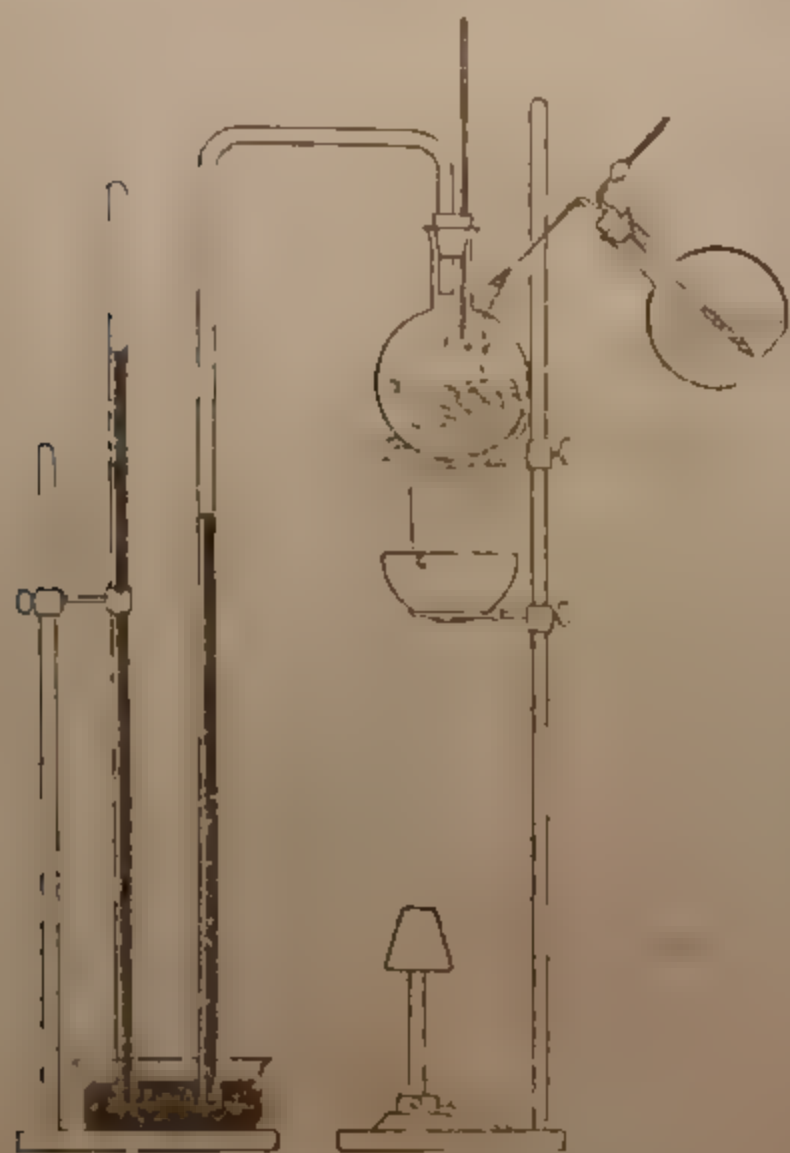



Fig. 2.

Si può mostrare come il punto di ebollizione si abbassa col diminuire della pressione coll'apparecchio rappresentato dalla figura 2. Un pallone di vetro contenente acqua è chiuso da un tappo traversato da un termometro e da un tubo di vetro da cui può uscire il vapore dell'acqua bollente. Questo tubo ripiegato due volte ad angolo retto pesca in basso per pochi millimetri in una vaschetta di mercurio in cui è pure posta una canna barometrica che indica la pressione atmosferica. Se questa non è molto discosta da 760 $^{m}{}_{m}$, finchè l'acqua bolle il termometro segna 100^{0}; ma se si toglie la lampada e con un getto d'acqua si raffreddano le pareti del pallone di vetro, per la condensazione del vapore d'acqua la pressione diminuisce (come mostra il mercurio che sale nel tubo da cui prima usciva il vapore) e l'acqua continua a bollire a temperatura tanto più bassa quanto più è diminuita la pressione.

Distillazione. — Quando i vapori di un liquido bollente si fanno passare per un tubo mantenuto freddo (ciò che si ottiene per lo più facendo circolare dell'acqua attorno ad esso) i vapori stessi si condensano e tornano ad assumere lo stato liquido. L'operazione si

chiama ***distillazione*** e si compie assai spesso per separare i liquidi dai solidi che contengono disciolti, o da altri liquidi, che bollono a temperatura diversa, ad essi mescolati.

La separazione dei varî liquidi mescolati che posseggono punti di ebollizione diversi si fa mercè la ***distillazione frazionata***. Questa si può operare impiegando un apparecchio distillatorio comune; però il tubo di svolgimento che sovrasta al matraccio dove è il liquido, deve essere a bolle sovrapposte per modo che i vapori dei liquidi meno volatili che si condensano, possano ricadere nel matraccio, mentre le parti più volatili distillano. Il termometro si innesta nel tubo a bolle col bulbo vicinissimo all'apertura laterale per cui escono i vapori dei liquidi che distillano, cercando per altro di tenere il termometro stesso quanto meglio si può circondato dal vapore. L'intiero apparecchio distillatorio è rappresentato dalla figura 3.

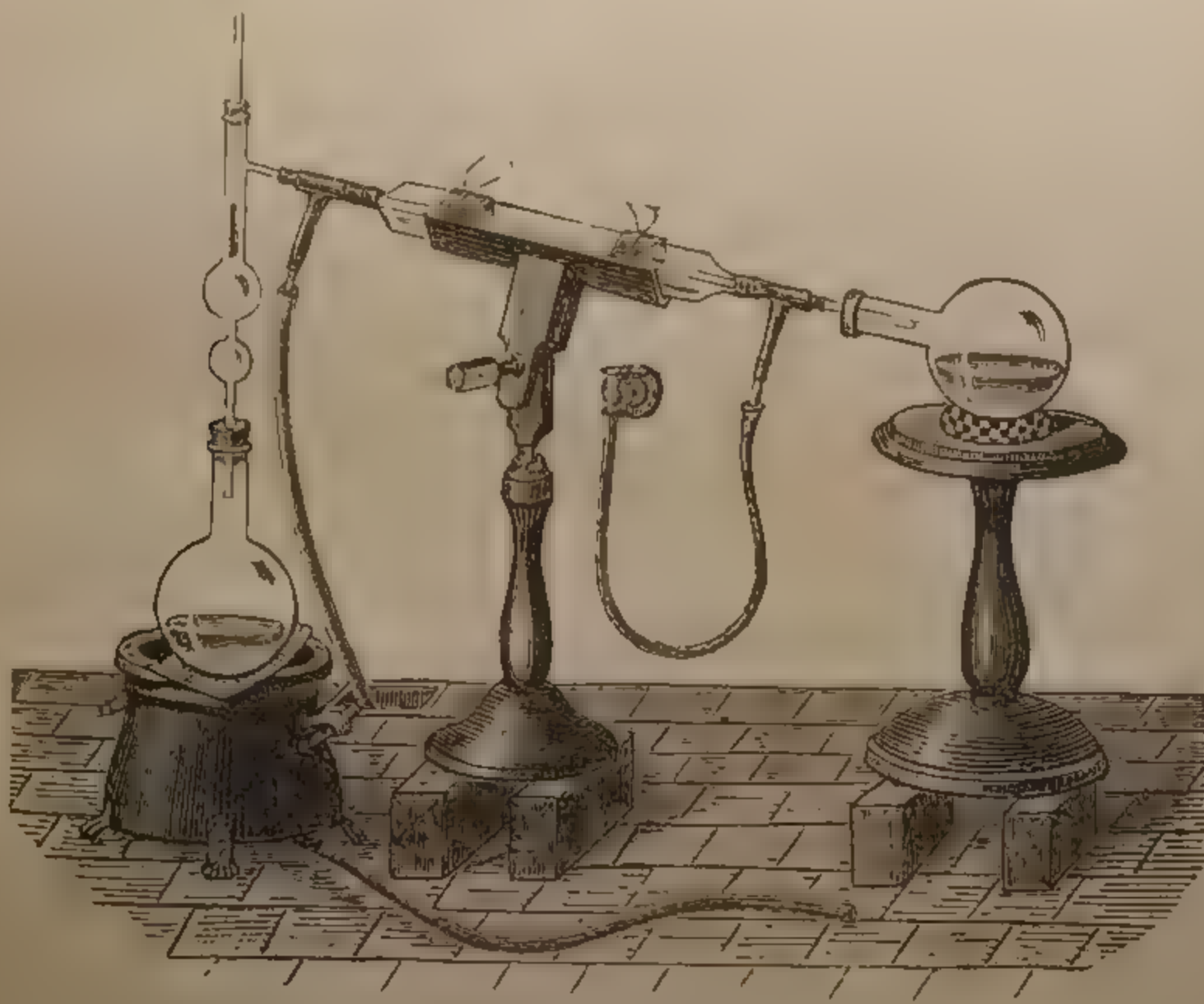



Fig. 3.

Per piccole quantità di liquidi si adoperano palloncini colle bolle o strozzature nel collo.

Supponiamo di avere una mescolanza di acqua (che bolle a 100°) e di alcol o spirito (che bolle a 78°), la ebollizione della mescolanza comincia a 78° e dapprima distilla alcol quasi puro; poi il termometro sale gradatamente fino a 100° e passa un miscuglio dei due liquidi sempre più povero di alcol finalmente quando il termometro ha raggiunto 100° passa acqua pura. Ripetendo più volte l'operazione, separando sempre le varie frazioni di liquido distillato, può aversi la maggior parte dell'alcol separato dall'acqua.

Per facilitare la distillazione dei liquidi che hanno un punto di ebollizione molto elevato, oppure che facilmente si scompongono, si fanno le *distillazioni nel vuoto*. Si adopera un apparecchio distillatorio con pareti robuste (fig. 4). Il palloncino dove si riceve il liquido distillato è tubolato, e si connette con una tromba o pompa, che fa il vuoto nell'apparecchio. Siccome però la ebollizione non è sempre regolare, si fa passare ogni tanto nel liquido qualche bolla

di aria o di altro gas, ciò che si ottiene con un tubo affilato munito all'esterno di un tubo di gomma elastica serrato da una morsetta, che entra nel matraccio distillatore per un piccolo foro che è nel tappo per cui passa anche il termometro. Poichè queste distillazioni si fanno per liquidi che bollono ad alta temperatura, non occorre per lo più il refrigerante ad acqua, bastando a condensare i vapori il raffreddamento della temperatura ambiente.

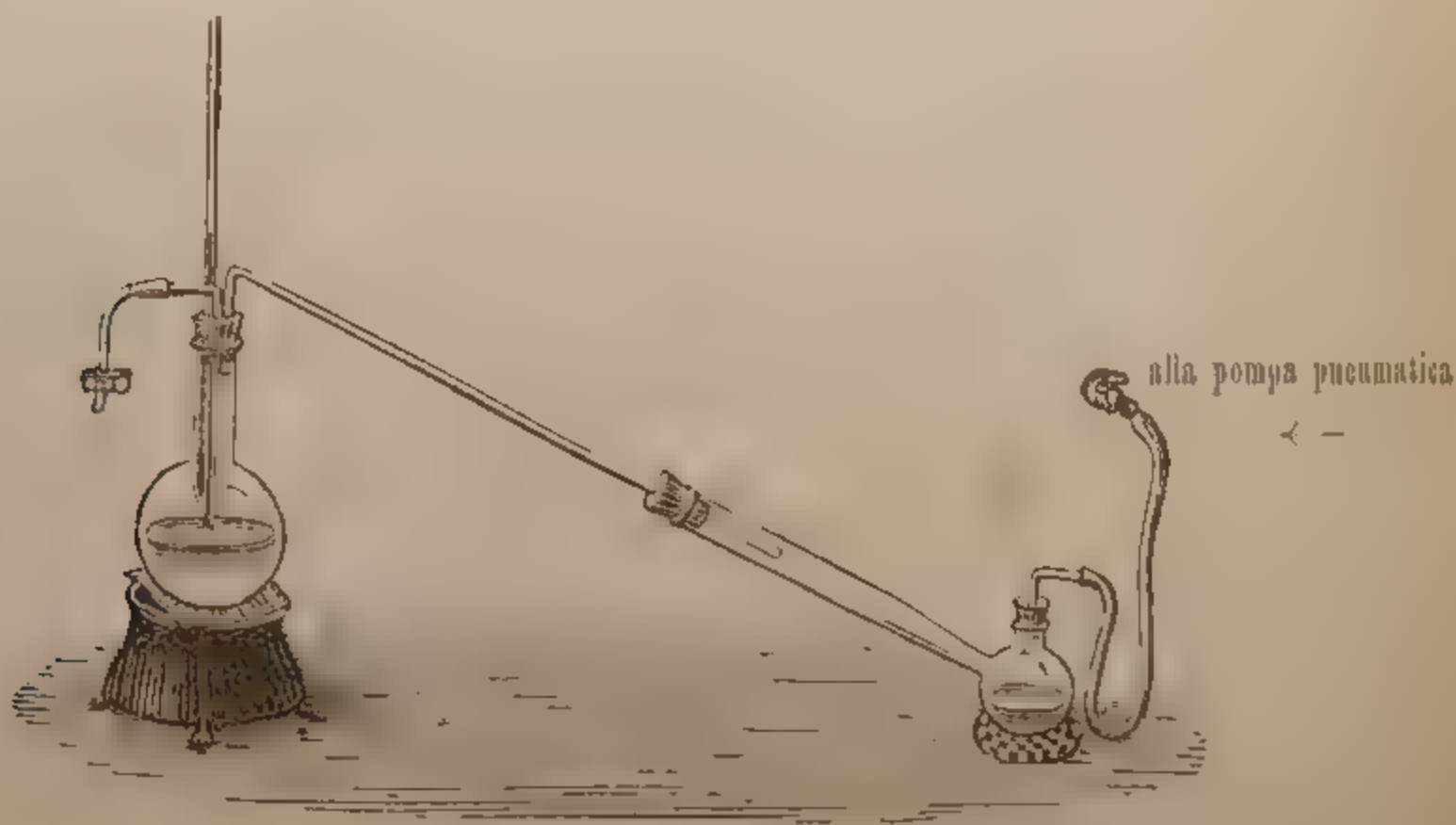



Fig. 4.

Punto di congelazione. — Anche la esatta determinazione del punto di congelazione delle soluzioni è una operazione che viene oggi praticata e utilizzata dai chimici per scopi di cui diremo più avanti.

Descriviano intanto l'apparecchio di Beckmann (fig. 5) che è il più usato.

Un grosso e solido bicchiere di vetro fornito di un coperchio metallico si riempe con acqua fredda o con un miscuglio frigorifero, che abbiano una temperatura di qualche grado più bassa di quella a cui si congela la soluzione da esperimentare. Un agitatore metallico permette di mantenere tutta la massa a temperatura uniforme.

La soluzione di cui si vuol determinare il punto di congelazione è posta nella provetta A nella quale è pure opportunamente introdotto un termometro sensibilissimo D.

La soluzione viene così lentamente raffreddata, poichè una seconda provetta B lascia interposto uno strato di aria R fra la provetta A e il miscuglio frigorifero contenuto nel bicchiere. Un piccolo agitatore di platino permette di agitare la soluzione da cimentare. Così disposte le cose si osserva che il termometro si abbassa e l'abbassamento giunge al disotto del punto a cui la soluzione congela *(sopraffusione)*; ma appena la sostanza comincia a solidificarsi il termometro si rialza e *si mantiene fisso* per un tempo assai lungo, mentre la soluzione continua a congelare.

Il punto in cui rimane fermo il termometro durante la congelazione, segna appunto la temperatura di congelazione cercata.

6. **Peso specifico e densità.** — Non i soli mutamenti di stato fisico servono al chimico per caratterizzare e distinguere le varie sostanze; ma anche il complesso delle proprietà fisiche. Così ad esempio il *peso specifico* che è il peso dell'unità di volume di un corpo, e la

densità, che è la massa dell'unità di volume, [illegible] fra loro molti corpi. [1]

Il peso specifico si determina per i solidi e per i liquidi nei modi varî che insegna la fisica; dal chimico si adoperano per lo più la boccetta di Klaproth o di Gay Lussac (fig. 6) e gli areometri.

Siccome il peso specifico di un corpo è il rapporto fra il peso ed il volume del corpo stesso, la determinazione col metodo della boccetta si fa nel modo seguente: Si pesa dapprima la boccetta piena d'acqua distillata poi a parte il peso del corpo ridotto in frammenti tali che passino facilmente dal collo della boccetta. Sia P il peso del corpo e P' quello della boccetta piena d'acqua. Introducendo ora il corpo pesato nella boccetta è evidente che ne dovrà uscire tanta acqua quanto è il volume del corpo. Se non fosse uscita acqua il peso dell'apparecchio sarebbe ora $P + P'$; ma invece troveremo un peso P'' che differirà da $P + P'$ del peso

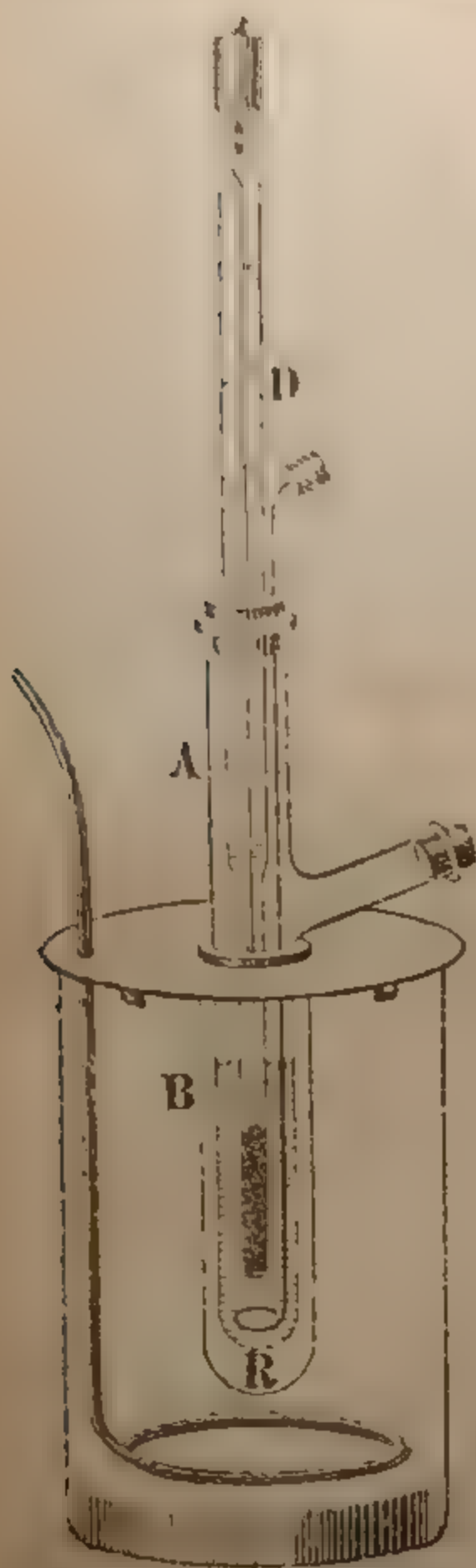



Fig. 5.

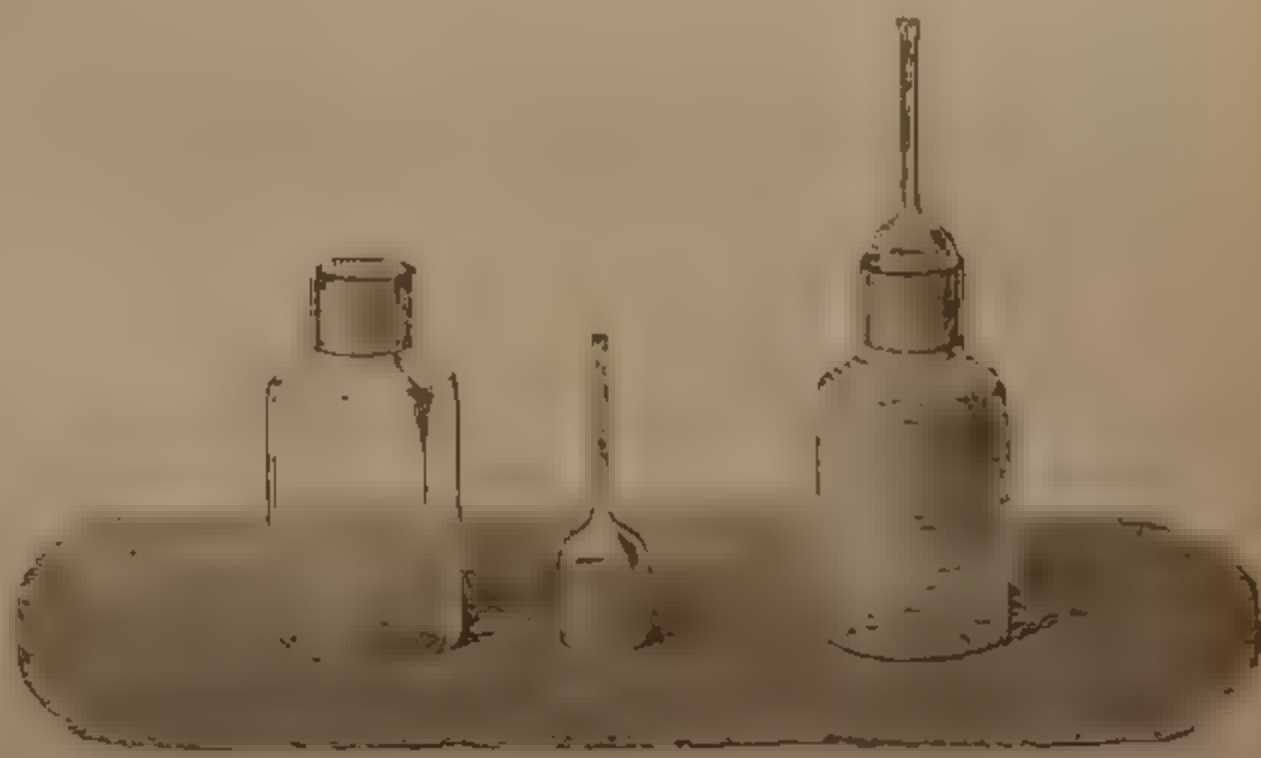



Fig. 6.

dell'acqua uscita. Ma il numero che misura il peso in grammi dell'acqua esprime anche in c.c. il suo volume, per cui:

$$P + P' - P'' = V.$$

Conoscendosi ora il peso P del corpo e il suo volume V potrà calcolarsi [il] peso specifico che è $= \frac{P}{V}$.

---

(1) Poichè si prende per unità di misura dei *pesi* e rispettivamente delle *masse* il peso e rispettivamente la massa di 1 c.c. di acqua distillata (vedi pag. [illegible]), il peso specifico e la densità, concettualmente diversi, *sono espressi da li stessi numeri* e perciò nell'uso si indicano indifferentemente l'uno per l'altro.

Gli areometri sono invece galleggianti di forma allungata (fig. 7), nella parte superiore a forma di cilindro sottile, che immersi in un liquido a determinata temperatura (per lo più 15°) dànno modo di leggere direttamente la densità del liquido per mezzo di una scala contenuta nel tubo cilindrico. Il punto di galleggiamento indica la densità del liquido. Qualche volta hanno scale speciali che indicano direttamente la quantità di sostanza disciolta (*pesa-sali*) o la percentuale di alcol puro nell'alcol industriale *(alcolometri)* come quello della figura qui unita, ecc.

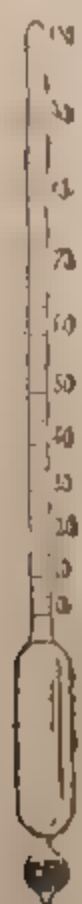
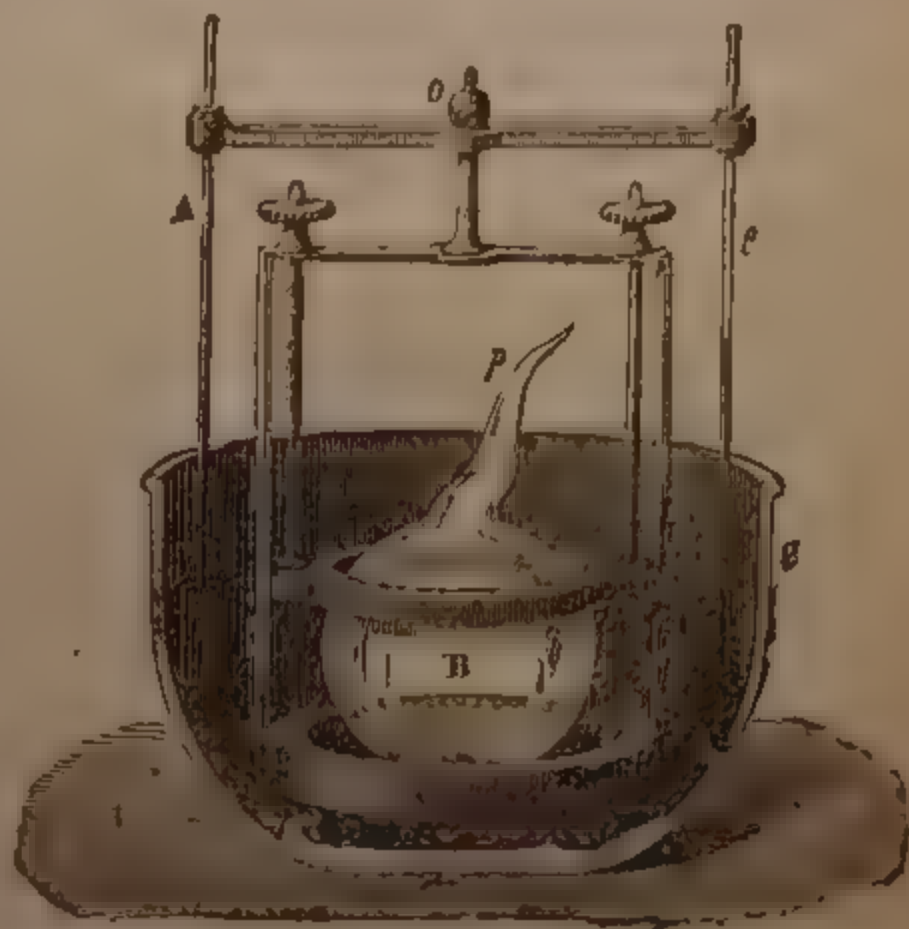



Fig. 7.

Per i gas o per i corpi allo stato di vapore la determinazione è più difficile, perchè il volume dei corpi gassosi varia oltrechè moltissimo colla temperatura anche colla pressione; onde bisogna tener calcolo anche di questo fattore.[1] Valgono a ciò i metodi diversi di cui la fisica insegna i principii, che il chimico deve saper praticare alla pari del fisico, perchè della densità dei vapori si giova, come vedremo in seguito, per determinare i pesi relativi delle molecole.

7. **Densità dei gas e dei vapori.** — La densità dei gas (e dei vapori) relativamente all'aria è il *rapporto fra il peso del gas (o del vapore) e il peso di aria che occupa lo stesso volume*, alla medesima temperatura e pressione. Per i gas assai lontani dal loro punto di liquefazione nelle ordinarie condizioni di temperatura e di pressione, la densità si determina pesando con tutte le precauzioni che insegna la fisica un pallone prima vuoto, poi riempito del gas in esame. Il rapporto fra il peso ottenuto e quello di ugual volume d'aria nelle stesse condizioni di temperatura e pressione è il peso specifico del gas esaminato. Per le sostanze liquide o solide nelle ordinarie condizioni, ma che si possono facilmente ridurre in vapore, la densità di questa si determina con diversi metodi di cui citeremo quelli più usati.

Fig. 8.

1°. *Metodo di Dumas.* — Da un palloncino di vetro B (fig. 8) di circa 300 c.c. col collo affilato asciutto accuratamente, si estrae l'aria, vi si fa rientrare asciutta e si pesa. Si determina poi accuratamente la sua capacità ripesandolo dopo averlo riempito di mercurio e quindi si toglie questo e si riscalda: si tuffa la punta del palloncino nel liquido da esaminare, che tosto vi penetra per il raffreddamento dell'aria interna: basta che ve ne entrino 6 o 8 grammi. Il palloncino si dispone allora insieme ad un termometro in un bagno d'olio, di cloruro di zinco o di altra sostanza adatta, e si porta ad una temperatura superiore a quella di ebollizione del liquido. Il liquido entrato nel palloncino si converte in vapore e caccia fuori l'aria: ed infine esce anche

[1] Vedi in fine di questo capitolo: *Volume e peso dei gas.*

esso dalla apertura del tubo affilato. Non appena il getto di vapore cessa di prodursi si chiude il tubo alla lampada. Allora si pesa il pallone, e così si ha il peso della sostanza, che alla temperatura del bagno e a la pressione indicata dal barometro riempie allo stato di vapore il palloncino. Dividendo questo per il peso di un ugual volume di aria nelle medesime condizioni, si ha la densità ricercata. Libri speciali offrono al chimico le tavole e le formole occorrenti per l'applicazione di questo e di altri metodi.

2°. *Metodo di V. Meyer.* — Il metodo di Meyer è più semplice a praticarsi del precedente, ed è oggi il più generalmente usato dai chimici.

L'apparecchio consiste in un tubo (fig. 9) lungo, sottile, che termina inferiormente in una ampolla A, che porta al disopra una apertura ad imbuto *d*. Lateralmente in alto porta un tubetto *a*, per lo sviluppo del gas, che pesca in un bagno di acqua sul quale è capovolta una campanella graduata *m*. Il tubo e l'ampolla si tengono immersi in un bagno C di un liquido che abbia una temperatura superiore a quella alla quale bolle la sostanza di cui si ricerca la densità. Si scalda il bagno e si lascia uscire l'aria calda dalla ampolla. Quando non ne esce più si sovrappone all'orifizio del tubo *a* la campanella graduata *m* e poi si fa cadere in fondo all'ampolla A, tirando il filo metallico *g*, una minuscola boccettina finora trattenuta sopra *e*, contenente un determinato peso della sostanza. Questa cadendo nell'ampolla scaldata A si vaporizza rapidamente e sposta l'aria soprastante; si raccoglie nella campanella graduata l'aria che si svolge dal tubo di sviluppo. Dopo 2 o 3 minuti, quando tutta la sostanza è passata allo stato di vapore cessa lo sviluppo. Si misura allora il volume dell'aria raccolta, alla pressione e alla temperatura dell'ambiente. Quest'aria quando si trovava nell'ampolla A alla temperatura che ora ha il vapore, occupava precisamente il volume di quello. Quindi, dividendo il peso della sostanza impiegata per il peso di un volume di aria uguale a quella raccolta alla temperatura dell'ambiente, si ha senz'altro la densità cercata. Il metodo di Meyer ha il vantaggio che misurando il volume del gas alla temperatura ordinaria, tanto la pratica dell'operazione quanto il calcolo da farsi riescono più semplici che con altri metodi.

Se per avere la sostanza esaminata allo stato di vapore occorrono temperature elevate, invece che un manicotto con un bagno maria, occorre un forno apposito in cui si pone un apparecchio simile al precedente, ma di porcellana.

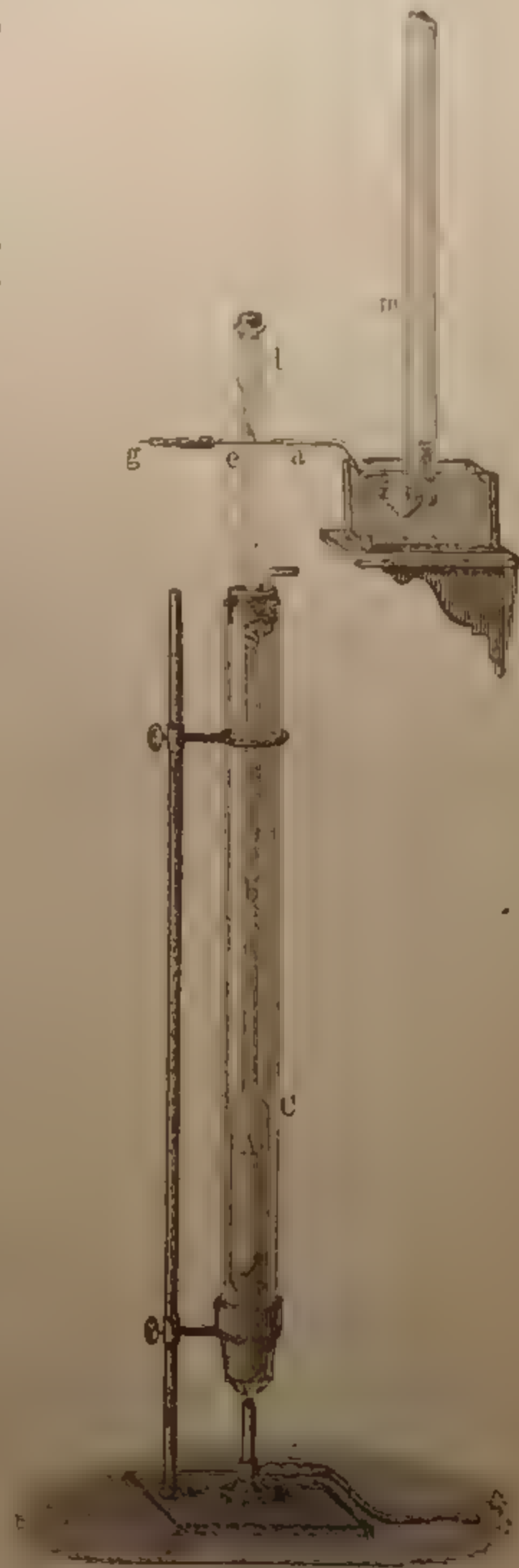



Fig. 9.

8. **Diffusione.** — La mobilità di cui sono dotate le particelle delle sostanze allo stato gassoso è causa che due gas, per quanto di diverso peso specifico, messi a contatto, dopo un certo tempo formino una mescolanza intima ed omogenea. Tale mescolanza avviene anche se comunicano per aperture impercettibili, o se sono separate da setti porosi, ed il fenomeno è detto *diffusione*.

Così se si sovrappongono (unendoli per la loro bocca, fig. 10) due cilindri di vetro contenenti l'uno (superiore) il gas illuminante leggerissimo, l'altro (inferiore) l'anidride carbonica grave assai, in un tempo più o meno lungo la mescolanza avviene: quelle molecole del gas più pesante che hanno un moto ascendente, e quelle del gas più leggero che hanno moto discendente tendono ad occupare lo spazio occupato dalle molecole dell'altro gas, e coi continui urti si infiltrano tra quelle; onde avviene la mescolanza, che col tempo diventa perfetta, come si può dimostrare accostando la bocca di ciascuno dei cilindri ad una fiamma (fig. 11) ed osservando che il gas illuminante, che prende fuoco, si era distribuito nei due cilindri.

Fig. 10.

Così mescolati, la somma di energia dei due gas non cambia. Neppure la forza elastica di essi viene alterata: e già Dalton trovò, e la teoria cinetica dei gas conferma, che *la pressione di un miscuglio di più gas, che non agiscono chimicamente l'uno sull'altro, è la somma di quelle che avrebbero ciascuno di essi, se occupassero da soli lo spazio occupato dal miscuglio.*

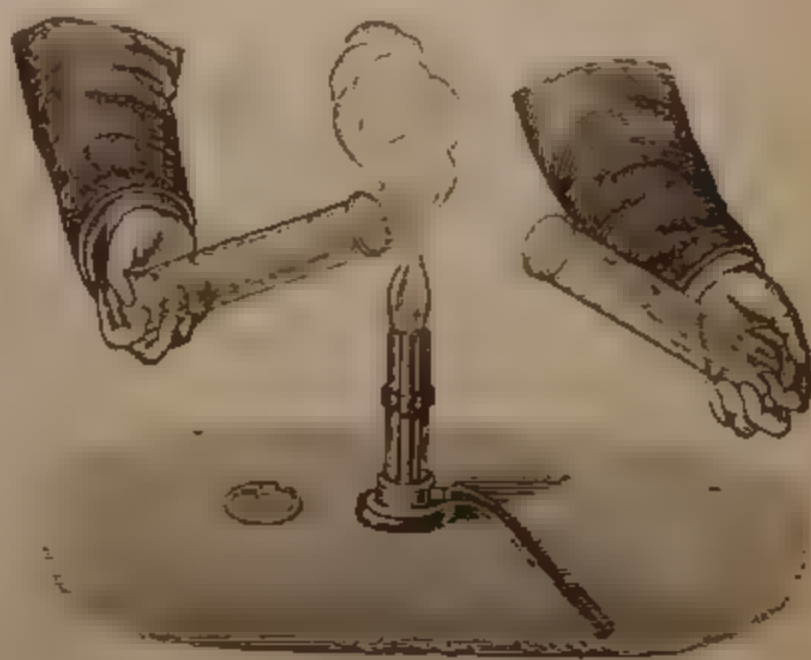



Fig. 11.

Diosmosi gassosa. — Che la mescolanza avviene anche attraverso un setto poroso si dimostra con esperienze ormai classiche, una delle quali assai semplice che descriviamo qui sommariamente.

Si prenda un vaso di terra porosa A (fig. 12), per es. un vaso da pile, e si disponga capovolto e chiuso con un tappo a due fori per cui passano due tubi. L'uno B è ricurvo, provvisto di chiavetta e comunica con un apparecchio in cui si svolge un gas leggero, come sarebbe l'idrogeno. L'altro C è diritto, e si immerge in un vaso che contiene un liquido colorato. Allorchè il gas idrogeno ha riempito il vaso da pile, ed esce a bolle dal tubo diritto che pesca nel liquido colorato, se si fa cessare l'arrivo del gas, si vedrà tosto il liquido salire nel tubo diritto, perchè il gas idrogeno, sommamente diffusibile, traversa i pori del vaso da pile e si diffonde per l'aria; perciò nel vaso da pile la pressione diviene minore che all'esterno, e il liquido del

recipiente inferiore per la pressione esterna è costretto a salire nel tubo. Ma dopo un certo tempo la pressione torna ad essere uguale all'interno ed all'esterno del vaso poroso, ciò che prova che anche l'aria (sebbene con maggior lentezza), può traversare la parete porosa.

Queste ed altre moltissime esperienze che si possono fare sulla diffusione e l'osmosi dei gas, si spiegano bene ammettendo, come abbiamo fatto, che essi siano formati da piccolissime particelle invisibili (***molecole***) dotate di movimenti in ogni senso dello spazio e caratteristiche per ogni specie di sostanza.

Graham, che ha studiato accuratamente i fenomeni di diffusione, verificò, che la *diffusione dei gas avviene in ragione inversa della radice quadrata della densità.* Talchè, mantenendo uguale la pressione dalle due parti del setto, nell'esperimento sopra descritto, per ogni c.c. di aria vi passano $1 : \sqrt{0,069} = 3,8$ c.c. di idrogeno. (Essendo rispettivamente 1 e 0,069 le densità di questi due gas.) La natura dei setti porosi ha pure una certa influenza per l'azione attrattiva esercitata dai solidi sui gas e questa è la causa per la quale la diosmosi non segue rigorosamente la legge di Graham.

Con alcuni solidi porosi (pomice, carbone di legno, spugna di platino) i fenomeni di assorbimento per i gas si manifestano con speciale intensità.

Fig. 12.

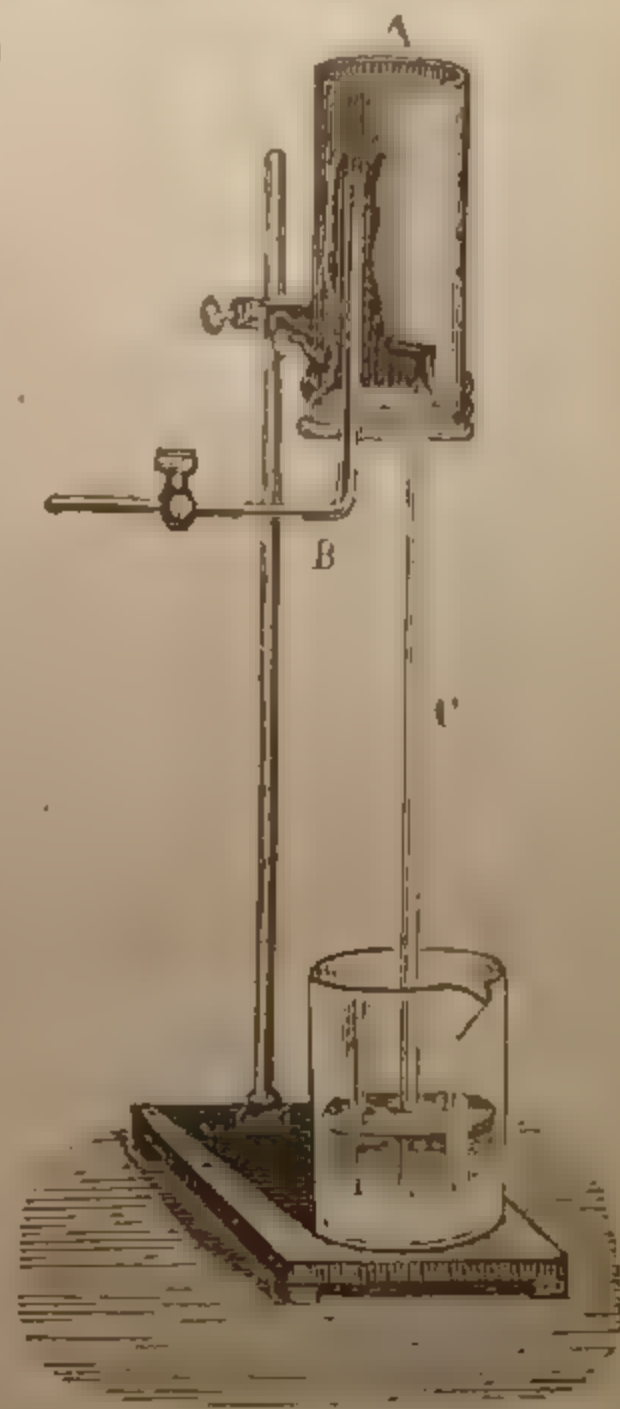
I fenomeni di diffusione si effettuano anche fra i liquidi, per quanto meno rapidamente.

Prima di parlare della diffusione dei liquidi però bisogna intendere che cosa è *soluzione.*

9. **Soluzione.** — La soluzione di un solido in un liquido, si effettua quando per la diffusione delle molecole della sostanza solida nella massa del solvente, si ottiene un liquido perfettamente omogeneo.

Ponendo a contatto dell'acqua, o di un altro liquido una sostanza solida come il sale da cucina o lo zucchero, le particelle di cui è formato il solido vi si diffondono, cioè vi si sciolgono, mentre il liquido acquista il sapore e le altre proprietà del corpo disciolto.

Ogni liquido può agire come solvente, ma rispetto ad alcune determinate sostanze. L'acqua non vale a sciogliere le resine, i vetri, i metalli ecc. L'alcol non vale per molte sostanze che l'acqua può sciogliere, per es. per le gomme, il sal marino ecc.; vale invece per le resine. Il mercurio scioglie molti metalli. La solubilità od insolubilità dipende adunque per ogni corpo dalle qualità reciproche del solvente e del corpo da sciogliersi. Però allo stato di estrema suddivisione quasi tutti i solidi sono capaci di disciogliersi, almeno in minima quantità, in ogni liquido.

In generale nell'atto della soluzione si osserva un abbassamento

o più raramente una elevazione nella temperatura. Infatti si compie un lavoro che si estrinseca con una modificazione nello stato termico dei corpi. Esiste anche una relazione fra il potere solvente dei corpi e la temperatura. I liquidi quanto più sono riscaldati, tanto più presto e in quantità maggiore sciolgono le materie solide, salvo poche eccezioni. Si dice *satura* una soluzione in cui il solvente si è appropriato tutto quello che poteva; ma il grado di saturazione, ovvero la quantità di so-

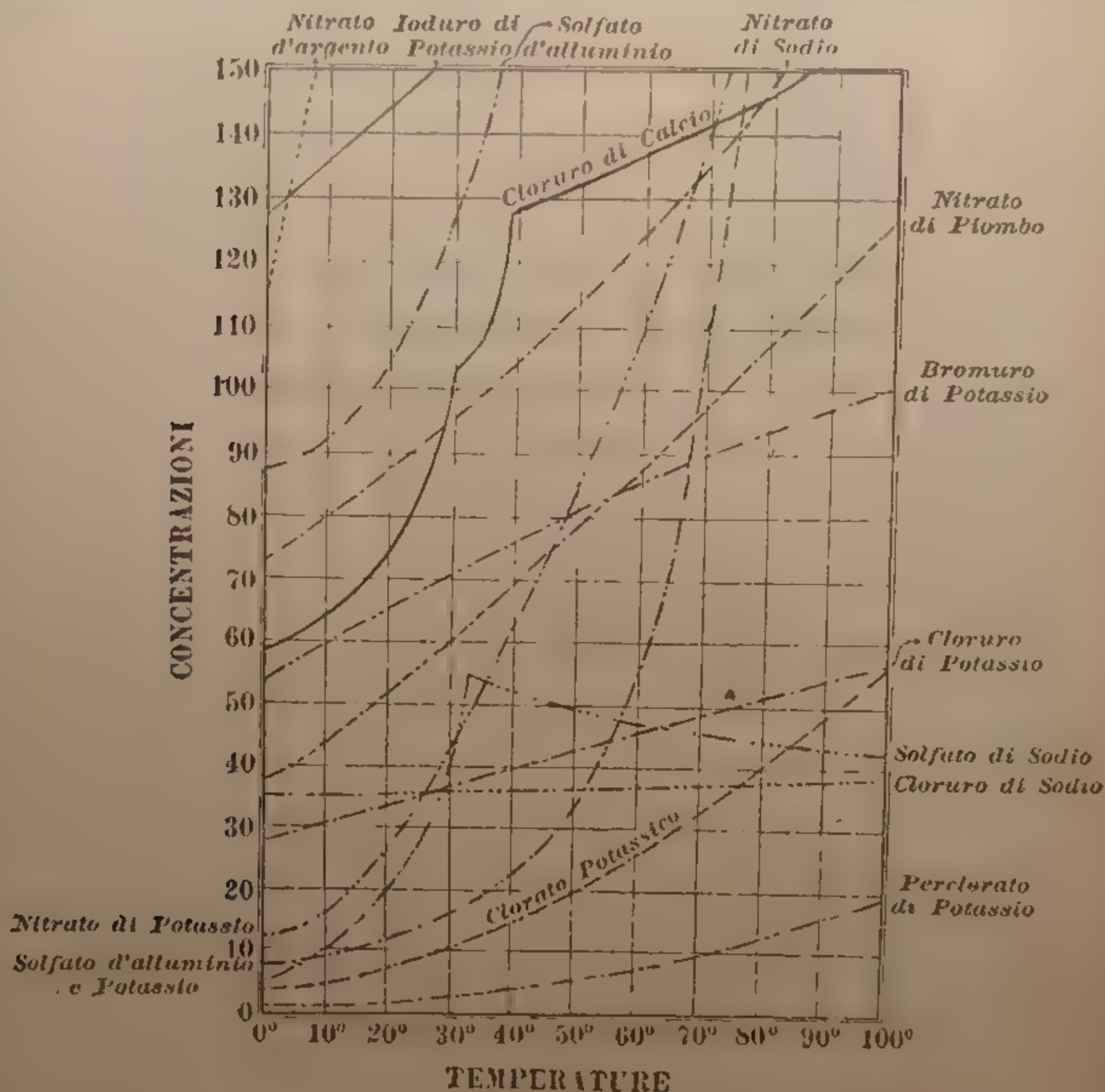



Fig. 13.

stanza che può star disciolta, cresce generalmente a misura che aumenta la temperatura. La mescolanza di due liquidi è dovuta alla soluzione di un liquido in un altro e si fa con leggi analoghe a quelle della soluzione di un solido. Due liquidi che possono mescolarsi in qualunque rapporto si dicono *miscibili*.

Si può rappresentare graficamente il fenomeno della variazione di solubilità di una sostanza qualunque in un liquido col variare della temperatura, per mezzo delle *curve di solubilità*. Queste si costruiscono segnando sopra due

assi coordinati (ortogonali) rispettivamente le solubilità[1] e le temperature e riunendo i punti ottenuti dalle intersezioni delle perpendicolari innalzate dai punti rappresentanti rispettivamente le temperature e le corrispondenti solubilità. Così nella figura 1 che rappresenta le curve di solubilità tra 0° e 100° di alcuni sali assai comuni, vediamo, per esempio, che il nitrato di piombo è solubile al 37 %, a 0° mentre a [illegible] è solubile al [illegible] % ed a 100° al 126 %, (cioè a 100 parti di acqua sciolgono 126 p. del sale). Vediamo anche che non sempre la solubilità aumenta colla temperatura: il solfato di sodio ha il massimo di solubilità a 34° circa 55 %, ma da questa temperatura in poi la solubilità diminuisce ed a 100° è poco più del [illegible] %. Il sale marino (cloruro di sodio) aumenta pochissimo la solubilità col crescere della temperatura, mentre il salnitro (nitrato di potassio) l'aumenta moltissimo ecc.

I gas per lo contrario si sciolgono nei liquidi in quantità sempre maggiore a misura che diminuisce la temperatura e cresce la pressione; cosicchè per avere la soluzione molto carica di una sostanza gassosa bisogna tenere ben freddo il liquido, o comprimere fortemente il gas nell'interno del recipiente chiuso.

A questo proposito accenneremo alla legge di Henry la quale insegna che *la solubilità di un gas in un liquido, restando costante la temperatura, è proporzionale alla pressione*. Cioè, che se un gas, per es., si scioglie alla pressione atmosferica nell'acqua in ragione di 50 c.c. per ogni litro di questa, alla pressione di 2 atmosfere se ne scioglieranno 100 c.c. ed alla pressione di n atmosfere $n \times 50$ c.c.

E questo fatto si spiega bene pensando che mentre i solidi hanno tendenza a divenir liquidi per innalzamento di temperatura, i gas invece tendono a liquefarsi per il raffreddamento e l'aumento di pressione.

La soluzione è spesso soltanto un fenomeno fisico; difatti per lo più, evaporando i soluti, si ottengono inalterate le sostanze solide o liquide che contenevano, e si svolgono del pari inalterati i gas disciolti. Qualche volta però la soluzione è accompagnata da fenomeni chimici. La solubilità è una delle proprietà fisiche molto importanti per il chimico, giacchè per mezzo di essa si possono separare le sostanze solubili dalle insolubili; per es., il salnitro dai calcinacci, lo zucchero od il sale dalle impurità che possono accompagnarli, e così via dicendo.

Il criterio della solubilità è importantissimo come carattere distintivo delle sostanze; sia per determinarne la natura, giacchè (come già abbiamo detto) ogni sostanza è solubile in certi solventi e non in altri, e si scioglie in determinate quantità a seconda della temperatura; sia anche per verificare le azioni che le sostanze esercitano l'una sull'altra. Infatti non si può avere azione alcuna fra due corpi se le loro particelle non si trovano in immediato contatto, ciò che più facilmente che in ogni altro modo avviene colla soluzione; cosa che gli antichi avevano praticamente riconosciuto, ed esprimevano col noto aforisma: *corpora non agunt nisi soluta*.

10. **Diffusione dei liquidi.** — La soluzione di due liquidi è un vero fenomeno di diffusione. Così se si pone in fondo ad una provetta una soluzione concentrata di un sale e si sovrappone dell'acqua pura, presto le molecole della soluzione salina si spanderanno nel-

---

[1] Cioè le concentrazioni della sostanza in rapporto a 100 p. di acqua nella soluzione satura.

l'acqua, come avviene tra i gas; si estende con una velocità varia, dipendente dalla natura della sostanza e dalla temperatura, il cui elevarsi favorisce la solubilità.

In generale i corpi che si presentano con forme geometriche sono diffusibili e possono cristallizzare; perciò diconsi ***cristalloidi***; gli altri non suscettibili di foggiarsi in cristalli diconsi ***colloidi***, perchè in qualche modo somiglianti alla ordinaria colla.

Attraverso i corpi colloidi e le membrane porose i cristalloidi si diffondono come nell'acqua pura. Si profitta di questa proprietà per separare da una mescolanza due o più sostanze diversamente diffusibili. Il processo immaginato da Graham dicesi ***dialisi***, e l'apparecchio che si usa per effettuarlo, ***dializzatore***.

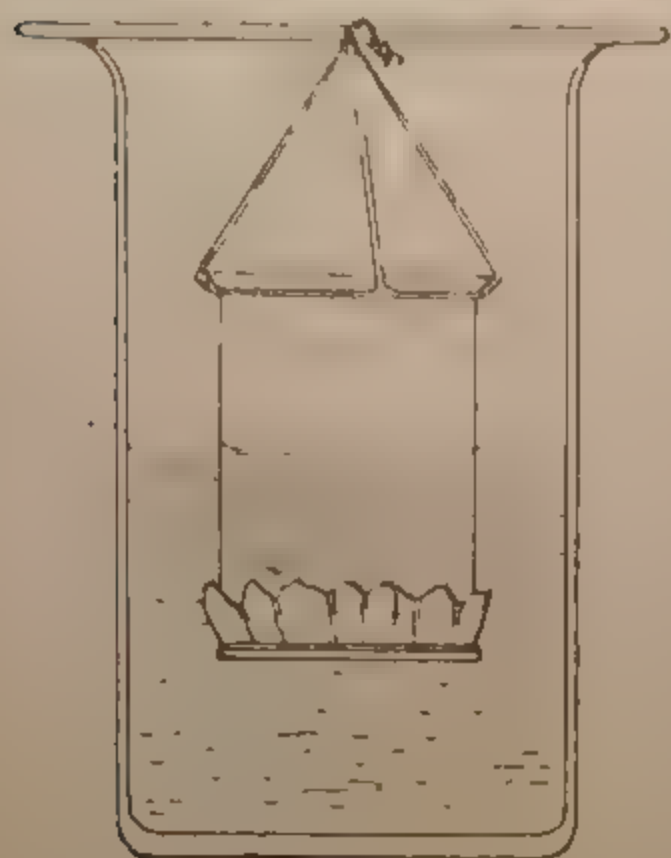



Fig. 14.

Se si versa una soluzione di una sostanza cristallizzabile mista ad un colloide (es.: soluzione di sale da cucina e colla ordinaria nell'acqua) in un vaso cilindrico col fondo formato da carta pergamena (fig. 14), e questo vaso si immerge in un recipiente più grande, contenente acqua pura: presto la sostanza cristalloide dal miscuglio passa nell'acqua, fino a che fra le soluzioni dei due vasi esterno ed interno si stabilisca un certo equilibrio; mentre il corpo colloide resta nel vaso interno. Rinnovando più volte l'acqua si può separare quasi la totalità della sostanza cristallizzabile, dal colloide. Si può così per es. separare completamente l'*albumina* del bianco d'uovo (sostanza colloide) dai sali che l'accompagnano.

11. Osmosi delle soluzioni e pressione osmotica. — Le molecole di un solido disciolte in un liquido acquistano una mobilità nell'ambiente del liquido stesso, paragonabile a quelle delle molecole dei gas nello spazio. Tanto è vero, che se sopra una soluzione salina si versa il solvente puro (acqua per es.) le molecole della sostanza disciolta si *diffondono* lentamente *in tutta la massa liquida*, precisamente come le molecole di un gas si diffondono uniformemente nello spazio in cui sono racchiuse. L'unica differenza sta nella rapidità del fenomeno. Anche mettendo due soluzioni in due recipienti separati da un ordinario setto poroso si stabiliscono due correnti opposte dirette da un liquido all'altro che non hanno mai lo stesso valore.

Esistono però certe membrane dette *semipermeabili* che hanno la proprietà di lasciarsi traversare dalle particelle del solvente, ma non da quelle del corpo disciolto. Queste membrane esistono in natura (membrane cellulari, involucro del cristallino) e si possono anche preparare artificialmente. Il modo più comune per prepararle è quello di determinare la formazione nell'interno di un vaso poroso da pile, di una sostanza detta *ferrocianuro di rame*, che in tali condizioni ha appunto la proprietà di formare una *membrana semipermeabile*.

Per esempio ponendo una soluzione di zucchero, sal marino, od altra sostanza cristallizzabile in un recipiente a pareti *semipermeabili* preparato con cute speciali e immergendo questo recipiente nell'acqua, dopo un certo tempo si nota che il liquido è cresciuto nell'interno di esso, ciò che dimostra che vi è entrata dell'acqua, mentre si può dimostrare, facilmente, che la sostanza disciolta non è passata nel recipiente esterno, come invece avveniva nell'ordinario dializzatore.

Quando si introduca in uno di tali recipienti a pareti semipermeabili ad esempio una soluzione di zucchero, e si immerga la *cellula osmotica* in un recipiente pieno d'acqua (fig. 15), le particelle della sostanza disciolta che tendono a diffondersi in tutta la massa liquida, vanno ad urtare contro le pareti del recipiente senza poterlo attraversare, determinano coi loro urti una pressione che dicesi ***pressione osmotica***. Si può misurare tale pressione chiudendo la parte superiore del vaso da pile rivestito di membrana semipermeabile, con un tubo di vetro congiunto ad un manometro a mercurio e si trova che *la pressione osmotica di una soluzione ha lo stesso valore della pressione (gassosa), che avrebbe la sostanza disciolta, se fosse allo stato di gas ed occupasse, alla medesima temperatura, un volume uguale a quello della soluzione.*

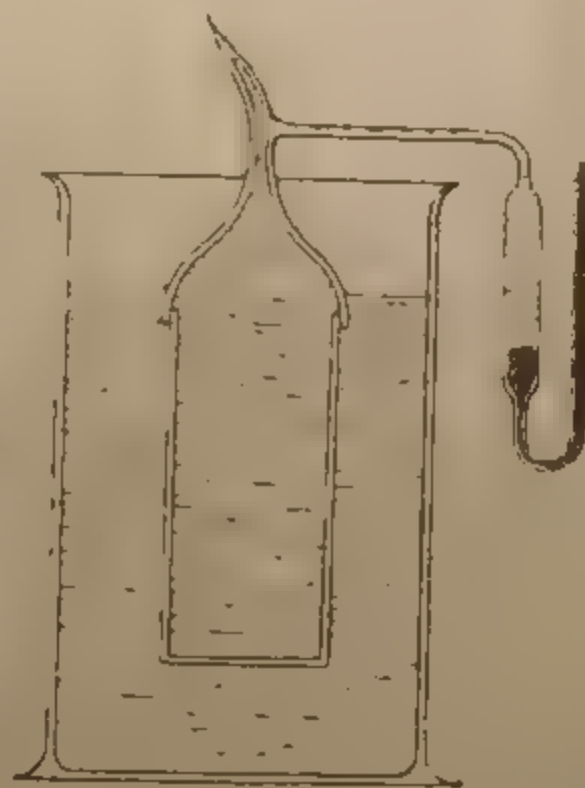



Fig. 15.

Questa analogia fra la pressione osmotica e la pressione gassosa è della massima importanza, poichè tutte le deduzioni (importantissime per la chimica) che si possono trarre dalla conoscenza della pressione di una determinata massa di sostanza gassosa, possono del pari essere dedotte dalla determinazione della pressione osmotica di una determinata massa di sostanza in soluzione.

12. Cristallizzazione; corpi cristallizzati e corpi amorfi. — Evaporando la soluzione di un sale o di molte altre sostanze solide, ciò che stava disciolto si depone assumendo il più delle volte quelle forme geometriche di sorprendente regolarità che si dicono *cristalli*: quindi *cristallizzati* sono i corpi in tal maniera conformati; ed *amorfi* gli altri, che non sono capaci di assumere di per sè forme geometriche. Basta spesso la sola forma cristallina per caratterizzare una sostanza e distinguerla da ogni altra; il sale da cucina cristallizza in cubi, il salnitro in prismi romboedrici; conseguentemente l'esame cristallografico è molto utile anche per il chimico.

Una sostanza che passa dallo stato di vapore o di liquido allo stato solido, cristallizza allorquando le sue molecole possono quietamente e con ordine aggrupparsi in modo da dare origine a solidi regolari o ben determinati. Se il passaggio è troppo rapido e non avviene in condizioni di sufficiente tranquillità, il corpo forma cristalli imperfetti, o masse nelle quali non si riscontra alcuna regolarità geometrica.

La identità della forma cristallina basta talvolta a stabilire la

identità delle sostanze, e una sostanza non può riconoscersi come *specie chimica* ben definita, se non presenta forme geometriche determinate. È necessario conoscere in qual modo si può conseguire la cristallizzazione di una sostanza, che serve così a scopo teorico come anche per applicazione tecnica.

Cristallizzazione per via secca. — Se la sostanza è volatile, come l'iodio e l'arsenico, per averla ben cristallizzata o in masse cristalline come si ricercano nel commercio dei prodotti chimici, basta introdurla in un matraccio di vetro con fondo piano, porla sul bagno di sabbia e scaldarla quanto occorre, ovvero porla in una capsula di porcellana coperta da un grande imbuto (fig. 16): la materia si riduce in vapore, e va adagio adagio condensandosi sulle pareti superiori del matraccio, o dell'imbuto, che si conservano fredde, dando origine a cristalli, che si separano così dalle impurità rimaste sul fondo. Tale operazione chiamasi ***sublimazione***, e la sostanza fatta in tal modo cristallizzare, *sublimata*; così il *sublimato corrosivo* è cloruro mercurico cristallizzato per sublimazione in adatti recipienti, che possono variare di forma; ma che debbono avere una parte da potersi scaldare forte, un'altra da mantenersi fredda.

Fig. 16.

Se la sostanza è fusibile, come lo zolfo, il bismuto ecc., si scalda in un grogiuolo e quando tutta la materia è fusa, si toglie il crogiuolo dal fuoco, si lascia lentamente freddare e allorchè siasi formata una crosta alla superficie del liquido, si rompe questa, e si inclina rapidamente il vaso acciocchè esca fuori la parte ancora liquida (operazione detta *decantazione*); dopo di che si trovano tutte le pareti interne del recipiente ricoperte da belli aghi gialli di zolfo o da bei cristalli lucenti ed iridescenti di bismuto (fig. 17).

Fig. 17.

Cristallizzazione per via umida. — Questo è il modo più frequentemente usato negli stabilimenti industriali, come nei laboratorî chimici, ed è fondato sopra la solubilità delle sostanze da farsi cristallizzare. Sciogliendo fino a saturazione sale da cucina, allume o zucchero nell'acqua, e filtrando il liquido, per separarlo dalle sostanze estranee sospese, si potrà per mezzo della lenta evaporazione del solvente all'aria libera per un tempo assai lungo, ottenere la cristallizzazione della sostanza disciolta, che in tal caso forma grossi cristalli. Meglio e più sollecitamente concentrando con l'ebollizione il liquido, si può ottenere il soluto saturo a caldo. Si riconosce per lo più che il liquido è bastantemente concentrato, soffiando leggermente sulla sua superficie, che fa *pellicola* per un velo di materia che cristallizza, oppure bagnando una bacchetta di vetro col liquido, ed osservando se la sostanza si rapprenda o cristallizzi. Col raffreddamento del liquido concentrato la sostanza disciolta si depone in cristalli; ma affinchè questi sieno regolari e ben conformati, giova non spingere *a pellicola* la soluzione e piuttosto farla raffreddare lentamente ed in perfetta

quiete. Così si ottengono le belle cristallizzazioni di zucchero, di allume, di cromato potassico, e di tante altre sostanze usate nelle industrie e nella medicina. Non sono però i cristalli più grossi e belli sempre preferiti, contenendo spesso impurità nella loro massa.

Allorchè agitando il liquido si disturbano le particelle, che vanno aggregandosi per formare cristalli, si può avere una polvere granulosa formata da frantumi cristallini, che offre il vantaggio d'una maggior purezza e di occupare meno posto, per un uguale peso, della sostanza ottenuta in grossi cristalli.

Quando una soluzione contenga disciolte diverse sostanze, queste non cristallizzano per lo più insieme, ma le une dopo le altre a seconda del grado di solubilità e della concentrazione di ciascuna di esse. Così dalla soluzione di diverse sostanze in uno stesso solvente queste possono essere separate isolando i cristalli che si formano successivamente e l'operazione dicesi *cristallizzazione frazionata.*

In conclusione, acciocchè i corpi possano ben cristallizzare, bisogna dare alle loro molecole prima un certo grado di mobilità fondendoli o vaporizzandoli (via secca), oppure sciogliendoli (via umida); poi conviene dar tempo e lasciare quietamente aggrupparsi le molecole secondo le loro speciali attitudini.

Lo studio speciale e la classificazione delle forme cristalline spetta alla cristallografia, che è parte integrale della mineralogia.

Ricorderemo solo che i *sistemi cristallini* intorno a cui si raggruppano tutte le svariate forme di cristalli sono i seguenti: 1° *Monometrico* — 2° *Dimetrico tetragonale* — 3° *Dimetrico esagonale* — 4° *Trimetrico ortorombico* — 5° *Monoclino* — 6° *Triclino.*

Una stessa sostanza è spesso capace di cristallizzare in due o più sistemi e dicesi allora dimorfa, o polimorfa. Si chiamano poi isomorfe quelle sostanze di natura chimica diversa, che nel cristallizzare assumono forme identiche, e ***isomorfismo*** si chiama questa proprietà, di cui dovremo occuparci un poco in seguito.

Precipitazione. — Un fenomeno molto somigliante alla cristallizzazione per via umida, ma dipendente da combinazione chimica, avviene quando si provoca la formazione di una sostanza solida nella massa di un liquido. Così, a modo di esempio, se ad una soluzione di un sale di bario si aggiunge acido solforico diluito, si forma un nuovo sale insolubile *(solfato di bario)*, il quale si depone sotto forma polverulenta, precipitando in fondo al liquido: per questa ragione il fenomeno dicesi *precipitazione.*

Se invece di un sale di bario si impiega in questa esperienza un sale solubile di calcio, il composto che si forma *(solfato di calcio)* è alquanto solubile e la precipitazione si ha solo da soluzioni discretamente concentrate. Con soluzioni più diluite il precipitato tarda a formarsi o non si forma affatto. Quanto più tarda a formarsi un precipitato tanto più è evidente in esso la forma cristallina; ciò che prova la analogia dei due fenomeni di cristallizzazione e precipitazione.

Anche di questo mezzo il chimico si vale per riconoscere e per separare le diverse sostanze.

Colla distillazione frazionata, colla cristallizzazione frazionata e con altri mezzi si possono purificare le varie sostanze, semplici o composte in modo da presentare *costanza assoluta di proprietà*: una sostanza in tali condizioni viene detta ***specie chimica***.

13. Cenni sulla energìa elettrica. — Abbiamo già detto, che una delle forme sotto cui si manifesta in diversi casi *l'energia* è quella nota sotto il nome di *energìa elettrica*.

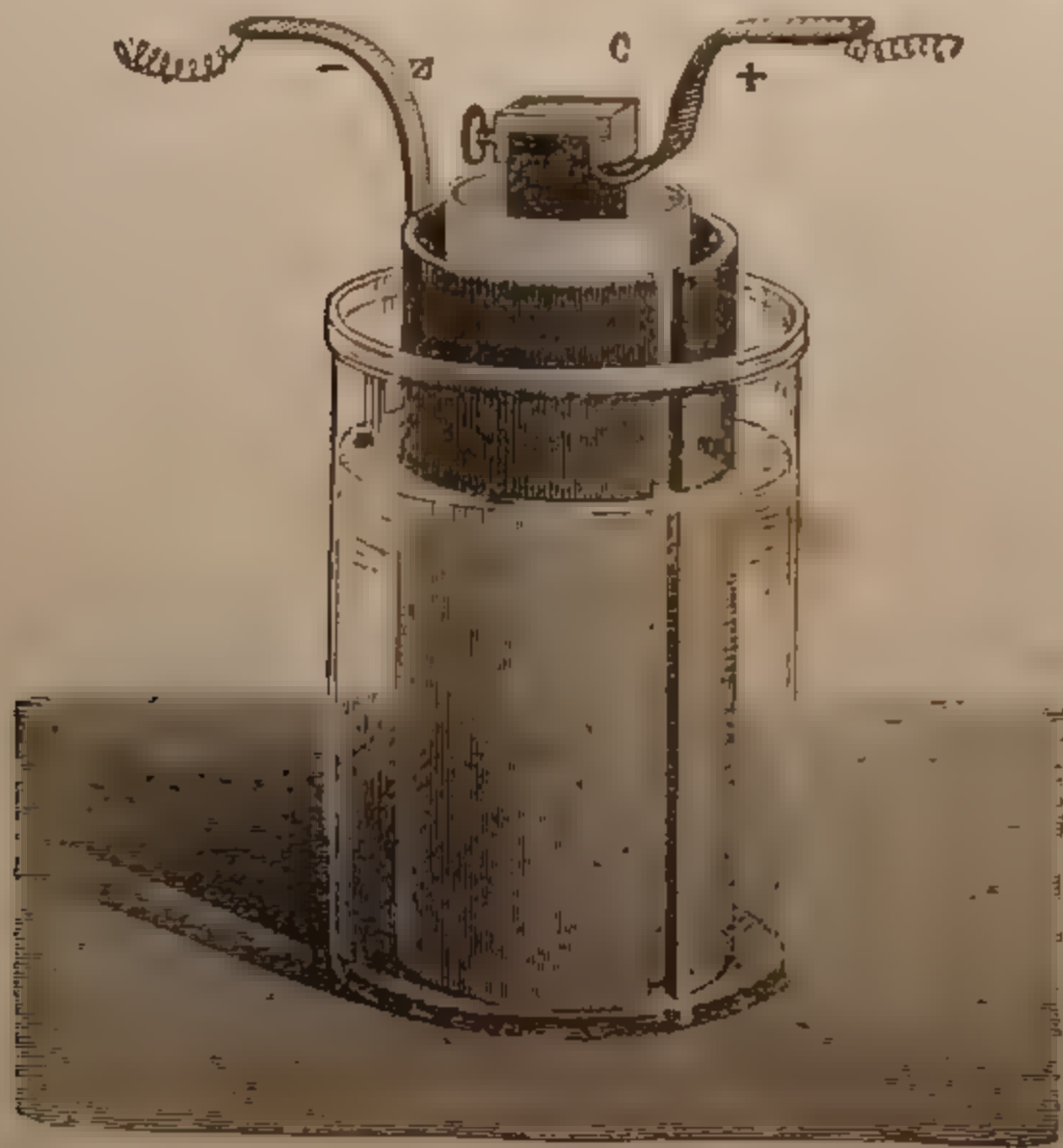
Non è nostro compito indicare particolarmente i vari modi con cui questa si manifesta; tuttavia ricorderemo che essa può esser prodotta nelle *macchine elettriche*, per lo strofinio del vetro o di sostanze resinose; ed in tal caso si manifesta per lo più con *scariche* fragorose e luminose (scintille), che scoccano fra due corpi conduttori dell'elettricità, od anche con lente scariche oscure *(effluvio elettrico)*.

Fig. 18.

Altra volta immergendo due corpi diversi in una soluzione acida (per esempio zinco e rame, o zinco e carbone nell'acido solforico) e congiungendo questi due corpi con un filo di rame o di altro metallo *(reoforo)*, si ha un passaggio di elettricità che va dal corpo meno attaccato *(polo positivo)*, a quello più attaccato dall'acido *(polo negativo)*.

Su tale principio sono fondate le *pile* o *elettromotori* fra cui è notissima ed assai impiegata nei laboratori quella di Bunsen (fig. 18).

Un vaso di vetro pieno per tre quarti di acido solforico diluito contiene una grossa lastra (Z) piegata a forma cilindrica, di zinco amalgamato. Entro a questa è immerso un vaso poroso pieno di acido nitrico contenente un prisma di carbone di storta (C). Congiungendo con un filo metallico il carbone allo zinco si ha una *corrente elettrica* che va dal primo (+) al secondo (—) e che se non dà le forti scintille delle macchine elettriche può benissimo servire a diversi usi, per esempio, per decomporre molte sostanze, come presto vedremo. Unendo molte pile fra loro in maniera conveniente possono ottenersi fortissime correnti elettriche capaci di decomporre in opportune condizioni quasi tutti i composti chimici.

Correnti elettriche analoghe a quelle fornite dalle pile possono anche ottenersi da speciali macchine dette *magneto-elettrico e dinamo-elettriche* a spese della energìa meccanica.

La corrente elettrica delle pile o delle macchine dinamo elettriche può anche essere trasformata in maniera da dare forti scintille o scariche lente (scariche oscure) analoghe a quelle delle macchine a strofinio per mezzo di apparecchi, che avremo occasione di impiegare assai spesso. Di tali apparecchi il più comune è il *rocchetto di Ruhmkorff* (fig. 19) formato da due avvolgimenti di filo metallico isolato, sovrapposti a forma di rocchetto ed avvolti entrambi sopra un nucleo centrale di ferro dolce. Mandando nell'avvolgimento interno, formato da pochi giri di filo di rame assai grosso, la corrente delle pile *interrotta* con apposito dispositivo (L, M), si forma nell'avvolgimento esterno,

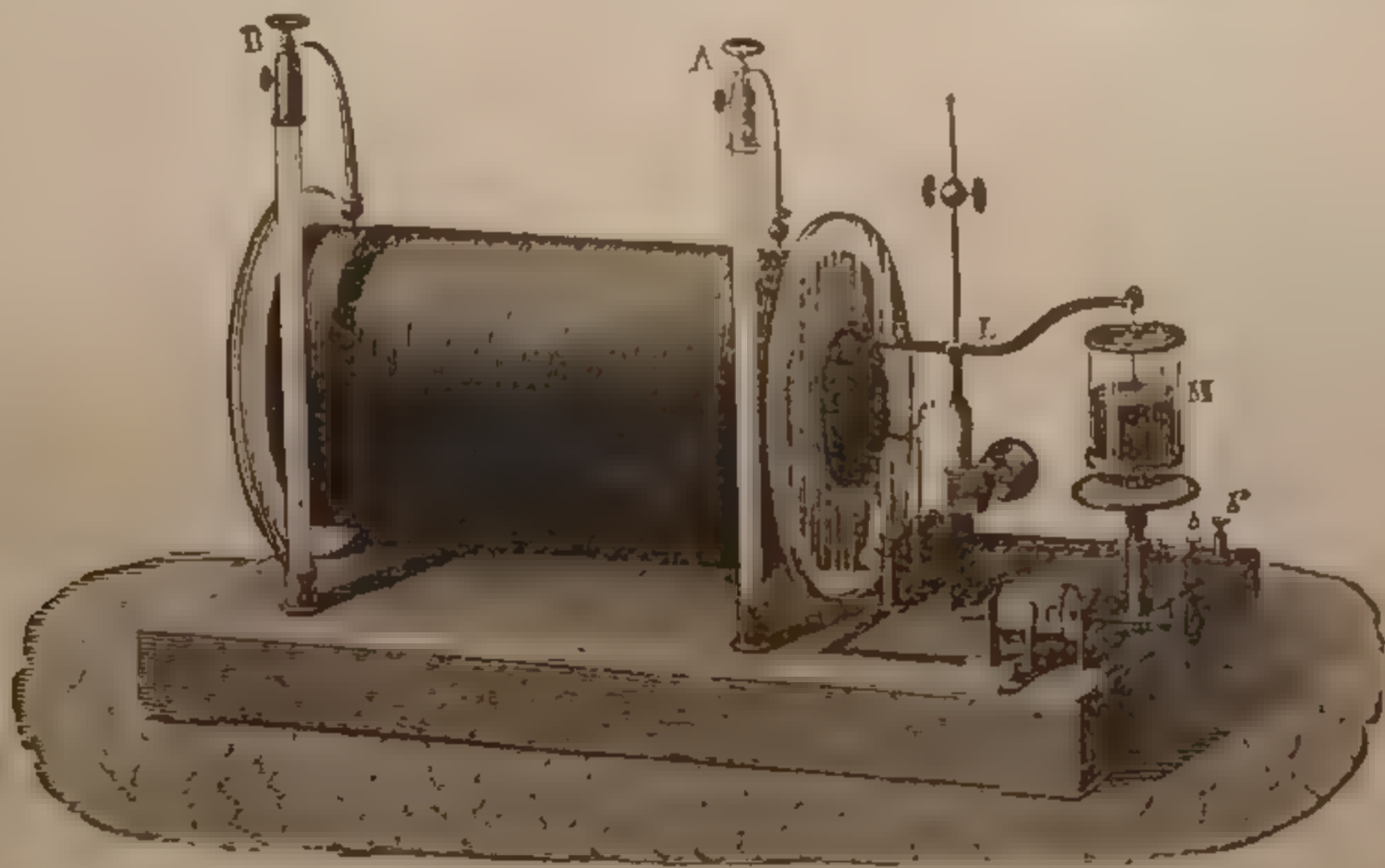



Fig. 19.

lungo e sottile, che termina ai serrafili A, B; una corrente alternata ad alta tensione capace di dare gli effetti indicati. Mentre si impiega in generale la corrente elettrica per la decomposizione dei corpi composti, le scariche elettriche delle macchine a strofinio e del rocchetto di Ruhmkorff si impiegano invece per determinare la combinazione di due sostanze, specialmente allo stato gassoso. Così è facile determinare l'accensione del gas illuminante, che esce da un rubinetto ordinario, per mezzo di una scintilla elettrica.

14. Volume e peso dei gas. — Il peso dei gas, malagevole il più delle volte a determinarsi direttamente, si può sempre trovare con facilità deducendolo dal volume che questi occupano, e poichè i volumi dei gas non sono tra loro comparabili se non considerati nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, per conoscere esattamente il volume di un gas è necessario correggere la misura trovata, riportandola col calcolo alla temperatura di 0°, alla pressione di 760^{mm} e allo stato di perfetta secchezza.

a) *Correzione relativa alla temperatura.*

Le variazioni che il volume di un gas subisce per i cambiamenti di temperatura, sebbene non siano rigorosamente uniformi, pure nella maggior parte dei casi si possono ritenere come tali, senza commettere errori sensibili.

La quantità di cui l'unità di volume di un gas a 0° aumenta per ogni grado centesimale si dice *coefficiente di dilatazione*: e per i gas perfetti è = 0,00367;

[illegible] a $\frac{1}{273}$. Perciò 1 c. c. di gas a 0° sarà:

$$\begin{aligned} &\text{a } 1^\circ \quad \text{c. c. } 1 + 0{,}00367 = 1{,}00367 \\ &\text{a } 2^\circ \quad » \quad 1 + 0{,}00367 \times 2 = 1{,}00734 \\ &\text{a } 3^\circ \quad » \quad 1 + 0{,}00367 \times 3 = 1{,}01101 \\ &\text{a } t^\circ \quad » \quad 1 + 0{,}00367\, t. \end{aligned}$$

[illegible] volume = V° di gas a 0° rappresentato in centimetri c[illegible] a t [illegible] V° (1 + 0,00367 t); e conoscendo il volume V alla temperatura t si ha:

$$V = V^0 (1 + 0{,}00367\, t) \tag{1}$$

quindi si deduce che il volume riportato a 0° è:

$$V^0 = \frac{V}{1 + 0{,}00367\, t}. \tag{2}$$

Esempio. — *Qual volume avrebbero a 0° 45 c. c. di ossigeno misurato in un ambiente ove il termometro fosse a 17°?*

Si sostituisca nella formola precedente 45 a V, e 17 a t, avremo:

$$V^0 = \frac{45}{1 + 0{,}00367 \times 17} = \text{c.c. } 42{,}337.$$

In altri termini 45 c. c. d'ossigeno misurati a 17°; raffreddati fino a 0° diverrebbero = c. c. 42,337.

b) *Correzione relativa alla pressione.*

È noto che per la legge di Boyle e Mariotte i volumi di gas stanno in ragione inversa della pressione sotto la quale si trovano; posto che la temperatura rimanga invariata.

Sia V il volume del gas misurato alla pressione H, e Vp il volume ignoto che avrebbe il gas alla pressione normale di 760^{mm}; si stabilisce la proporzione:

$$760 : H :: V : Vp; \tag{3}$$

dalla quale risulta che:

$$Vp = \frac{V \times H}{760}. \tag{4}$$

Esempio. — *33 c.c. d'idrogeno, misurati in un momento nel quale l'altezza barometrica è = 758^{mm}, qual volume avrebbero ridotti alla pressione normale?*

$$Vp = \frac{33 \times 758}{760} = \text{c.c. } 32{,}913.$$

Onde è che 33 c.c. d'idrogeno misurati a 758^{mm}, alla pressione normale occupano un volume = c.c. 32,913.

È d'uopo avvertire che misurando il volume dei gas bisogna abbassare o sollevare la campanella che li racchiude, dal bagno ove è immersa, fino a che il mercurio si trovi esattamente allo stesso livello, tanto all'esterno quanto all'interno della campanella medesima; e quando si dia il caso che ciò non si possa fare o che per es., rimanga sollevato del mercurio nell'interno della campanella, per avere la pressione a cui è sottoposto il gas nell'interno di essa si deve misurare l'altezza h della colonna di mercurio e poi detrarla dall'altezza H [illegible] dal barometro; perciò la formola precedente in quel caso diviene:

$$Vp = \frac{V \times (H - h)}{760}. \tag{5}$$

Se si misura il gas in un bagno d'acqua, la colonna di liquido sollevata si rappresenta con h^1, e poichè le altezze delle colonne liquide, che si fanno [illegible] sono inversamente proporzionali alla loro densità, dividendo h^1 per 13,6

(densità del mercurio) si ottiene il valore de la corrispondente colonna di mercurio $= h$, cioè:

$$h = \frac{h'}{13.6}.$$

c) *Correzione relativa alla tensione del vapore d'acqua.*

La fisica insegna e dimostra, che nelle mescolanze dei gas e dei vapori, che non agiscono chimicamente fra loro, la tensione degli uni si somma con quella degli altri (v. § 8). Cosicchè quando il gas, di cui si ha da prendere la misura, è umido nel momento dell'esperienza, la pressione atmosferica rappresenta la somma delle forze elastiche del gas e del vapore acquoso.

Sottraendo per conseguenza dall'altezza barometrica H (ovvero $H - h$) la tensione f del vapore d'acqua alla temperatura osservata, si ha la tensione corrispondente al gas considerato nello stato di perfetta secchezza, che è $= H - h - f$.

Nella tavola che segue, sono indicati i valori di f in millimetri di mercurio per ogni grado centesimale.

Temperatura	Tens. in millimetri	Temperatura	Tens. in millimetri
0°	4,6	19°	16,3
1°	4,9	20°	17,4
2°	5,3	21°	18,5
3°	5,7	22°	19,7
4°	6,1	23°	20,9
5°	6,5	24°	22,2
6°	7,0	25°	23,6
7°	7,5	26°	25,0
8°	8,0	27°	26,5
9°	8,6	28°	28,1
10°	9,2	29	29,9
11°	9,8	30°	31,6
12°	10,5	31°	33,4
13°	11,2	32°	35,4
14°	11,9	33°	37,4
15°	12,7	34°	39,6
16°	13,5	35°	41,8
17°	14,4	36°	44,2
18°	15,3	37°	46,7

d) *Le tre correzioni sopra descritte possono farsi tutte nell'istesso tempo per mezzo della formola:*

$$[6] \qquad V^0 = \frac{V\,(H - h - f)}{(1 + 0{,}00367 \times t)\,760}$$

dedotta sostituendo nella equazione [5] *a* V *il suo valore dedotto dalla* [2] e tenendo conto anche di f.

Esempio. — *Il volume misurato* (V) *sia* = 43 *c.c. di ossido di carbonio; la pressione barometrica* (H) = 763^{mm}; *l'altezza della colonna di mercurio nella campanella graduata* (h) = 21^{mm}; *la tensione del vapore d'acqua* (f) *alla temperatura di* 13° *è* = mm. 11,2; *si domanda ora quale è il volume dell'ossido di carbonio* (V^0) *ridotto a* 0° e 760^{mm} *di pressione e perfettamente asciutto?*

Sostituendo i numeri alle lettere della formola generale si ha:

$$V^0 = \frac{\text{c. c. } 43\,(763^{mm} - 21 - 11{,}2)}{(1 + 0{,}00367 \times 13) \times 760^{mm}} = \frac{31424{,}4}{796} = \text{c.c. } 39{,}48.$$

Cioè si ottiene V^0 = c.c. 39,48, che è il volume cercato dell'ossido di carbonio secco, a 0° e 760^{mm}.

e) *Stabilito in tal modo con ogni esattezza il volume di un gas in c.c., dal volume stesso se ne può desumere il peso, valendosi della formola:*

$$P = V\,\frac{p}{1000}$$

nella quale P rappresenta il peso del gas misurato, e p il peso di un litro del gas medesimo, che trovasi indicato a suo luogo per ogni gas e che può dedursi anche dal suo peso specifico. [1]

Esempio. — *Quanto pesano c.c. 39,48 di ossido di carbonio secco, a 0° e alla pressione normale?*

Un litro d'ossido di carbonio, a 0° e 760^{mm}, pesa gr. 1,251; quindi

$$P = \frac{c.c.\ 39,48 \times 1,251}{1000} = gr.\ 0,049389.$$

Ossia c.c. 39,48 d'ossido di carbonio nelle condizioni indicate dal problema pesano gr. 0,049389.

Nella pratica dei laboratori chimici è qualche volta necessario calcolare quanto precisamente pesa un volume qualunque di un gas nelle condizioni di temperatura e di pressione in cui si esperimenta. Il computo da farsi è una conseguenza diretta di quanto abbiamo esposto nel paragrafo precedente.

Si voglia infatti sapere quanto pesa un litro di aria alla temperatura di 25° e a 758^{mm} di pressione corretta, cioè detratta la tensione del vapore acqueo. Il peso di un litro di aria essendo a 0° e alla pressione normale = gr. 1,293, avremo:

$$P = \frac{1,293}{1 + 0,00367 \times 25} \times \frac{758}{760} = 1,1854.$$

Per conseguenza un litro d'aria, a 25° e 758^{mm} di pressione, pesa gr. 1,1854.

Quesiti da risolversi. — *a*) Qual volume occupano, a 0° e a 760^{mm} di pressione, 27 grammi di ossigeno?

b) Qual volume occupano a 0° ed a 755^{mm} di pressione, 10 grammi di azoto?

c) Quanto pesano c.c. 210 di azoto, a 0° e a 760^{mm} di pressione?

d) Quale è il volume a 0° e 729^{mm} di pressione, di c.c. 396 di aria raccolta in una campana capovolta sull'acqua a 762^{mm} di pressione, 21° di temperatura e con una sopraelevazione del livello dell'acqua nella campana di 16 cm?

---

[1] Il peso di un litro di un gas qualunque si può ottenere moltiplicando il peso specifico del gas per il peso di un litro d'aria. — *Esempio*: Quanto pesa un litro di ossigeno? Il peso specifico dell'ossigeno è = 1,10535; un litro d'aria pesa gr. 1,293; perciò 1,10535 × 1,293 = 1,429 che è il peso di un litro d'ossigeno.

Densità rispetto all'aria e peso di un litro a 0° e 760 mm. dei più comuni gas.

	Densità (aria = 1)	Peso di un litro a 0° a 760 mm.
Aria	1,0000	1,2935
Azoto	0,9724	1,2573
Idrogeno	0,06948	0,08987
Ossigeno	1,10552	1,4295
Bromo	5,5243	7,1426
Cloro	2,4502	3,1678
Iodio	8,7160	11,2710
Anidride solforosa	2,2340	2,8689
Idrogeno solforato	1,1921	1,5416
Ossido di carbonio	0,9674	1,2510
Anidride carbonica	1,5290	1,9759
Metàno	0,5560	0,7190
Acetilene	0,9200	1,1650
Etano	1,0366	1,3404
Etere	2,5650	3,3180

I. Le leggi fondamentali dei fenomeni chimici.

15. Miscuglio e combinazione chimica. Si provi ad unire intimamente entro un mortaio polvere di zolfo e limatura di ferro; per quanto si rimescoli e si trituri si avrà sempre una polvere non omogenea nella quale si potranno vedere, se non ad occhio nudo, almeno con l'aiuto di una lente di ingrandimento, le particelle gialle dello zolfo distinte da quelle del metallo. Inoltre una calamita passando sopra al miscuglio separerà le particelle del ferro da quelle dello zolfo, che non ne sono attratte. Questa è ciò che chiamasi una *mescolanza*

Se per altro un *miscuglio di zolfo e ferro* fatto con 16 parti in peso del primo e 28 parti del secondo, si scalda entro un crogiuolo di terra refrattaria, o meglio in un tubo di vetro resistente, [1] ben presto la mescolanza si rammollirà, rigonfierà dando luogo ad un sensibile sviluppo di calore e di luce; ed in ultimo, tolta dal fuoco e raffreddata, si troverà trasformata in una materia nera omogenea con proprietà nuove, assolutamente diverse da quelle delle sostanze primitive. Siffatto mutamento ci rivela che è avvenuta certamente una *azione chimica*; infatti in questa materia nera neppure col più potente microscopio sarebbe mai possibile riconoscere lo zolfo e il ferro; nè con la calamita o qualunque altro mezzo fisico si potrebbe eseguire la separazione di queste due sostanze, essendo ora esse intimamente fra loro unite ed avendo dato così origine a ciò che dicesi ***combinazione chimica***, e in questo caso ad una nuova sostanza chiamata *solfuro di ferro.*

La combinazione chimica si distingue quindi dal miscuglio meccanico sopratutto per le proprietà del composto che ne resulta, le quali *sono sempre diverse da quelle dei componenti.*

L'azione chimica non di rado avviene anche pel semplice contatto delle sostanze: per es., quando una goccia di acido solforico diluito cade sopra una lastra di ferro o di zinco, il metallo è subito corroso nel punto di contatto. Lo stesso avviene del marmo quando un acido vi cade sopra; e di molte altre materie che gli acidi possono corrodere.

Ma in molti casi, come nell'esempio dato dello zolfo e ferro, due sostanze portate a toccarsi ed anche intimamente mescolate per mezzo di triturazione restano indifferenti affatto, fino a tanto che non si

---

[1] Serve bene anche una provetta da saggio a robuste pareti ravvolta da una spirale di filo di ferro. Scaldandola alla parte inferiore, presto si vede propagarsi l'accensione a tutta la massa, che resta poi profondamente modificata.

scaldano o non si elettrizzano, o in qualche altra maniera non si eccitano a reagire fra loro. Giova quindi attentamente distinguere quando si uniscono due o più sostanze fra loro, se si mescolano soltanto, o se reagiscono e danno origine a nuovi composti chimici.

In generale le combinazioni sono accompagnate da aumento o diminuzione di volume, da sviluppo o assorbimento di calore e talvolta da sviluppo di luce. Si possono osservare facilmente anche le piccole variazioni di temperatura che avvengono nelle reazioni chimiche impiegando dei termoscopi ad aria, come quello schematicamente rappresentato nella figura 20. Introducendo questo termoscopio

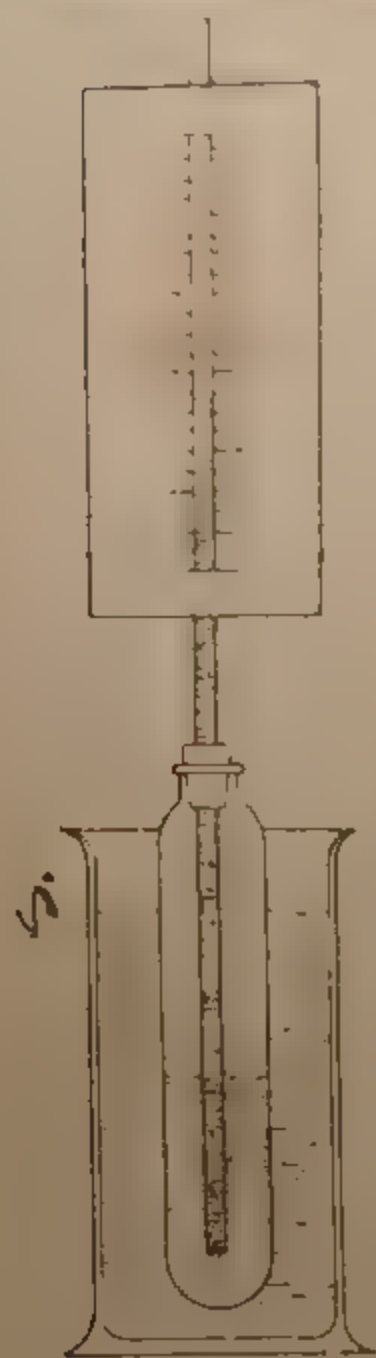



Fig. 20.

nel recipiente in cui avviene la reazione tra due soluzioni, o tra due gas, l'aria contenuta nel bulbo dell'apparecchio, si dilata e fa sollevare la colonna di liquido colorato, mentre accade il fatto inverso se nella reazione vi fu assorbimento di calore.

16. Condizioni determinanti i fenomeni chimici. Condizione principale perchè avvenga una reazione chimica fra due sostanze, si è che esse siano in intimo contatto, mentre ciò non è necessario per l'azione fisica. Infatti la calamita attrae il ferro anche ad una certa distanza; il sole illumina e riscalda la terra sebbene da noi cotanto lontano; mentre l'ossigeno non fa arrugginire i metalli; lo zolfo non si unisce nè col mercurio nè col ferro, se questi corpi non giungono a reciproco ed intimo contatto.

Anzi, per lo più, non basta che i corpi si tocchino per reagire chimicamente: bisogna che le molecole di uno almeno di essi siano in stato di facile mobilità; cioè conviene che uno almeno sia liquido o gassoso, o che sia scaldato in modo da vincere la coesione delle sue particelle. La polvere da caccia è un miscuglio di carbone, zolfo e nitro, che può maneggiarsi senza pericolo fino a che la temperatura sta al disotto del punto di fusione dello zolfo; ma scaldato un poco al di sopra della temperatura occorrente a liquefare lo zolfo (114°) è facile che avvenga la reazione ed esploda violentemente. [La esplosione della polvere da caccia, che quando è bene asciutta avviene sicuramente a 300°, è un effetto della gran copia di gas che producesi nella reazione delle tre sostanze mescolate, come a suo luogo dimostreremo; gas che il calore grandemente dilata].

Come il calore agevola e determina le reazioni chimiche, sopratutto vincendo la coesione dei corpi posti a contatto e conducendo le molecole loro in condizioni di conveniente mobilità, nello stesso modo operano la luce, l'elettricità e gli altri agenti fisici. La luce scompone i sali di argento adoperati nei lavori di fotografia; la elettricità fa combinare e reagire i gas combustibili con l'ossigeno nei motori a gas; anche il movimento meccanico (triturazione) aiuta la combinanazione chimica, per es. dello zolfo e dello iodio col mercurio.

Altre particolari circostanze influiscono variamente nei singoli casi sulle reazioni chimiche: ne accenneremo qui una sola molto importante. Nell'atto stesso nel quale un elemento chimico si libera da una sua combinazione, spiega maggiore *affinità* che non pochi istanti dopo di essere divenuto libero; e per conseguenza appunto in quel momento in cui *nasce* è capace di contrarre combinazioni, o di provocare reazioni che poco più tardi non può altrimenti operare. Questo stato di massima attività si dice *stato nascente* di un elemento: ora tale denominazione è rimasta nell'uso, spiegando pure questa proprietà con un concetto ipotetico sì, ma che sta in armonia con lo stato della scienza moderna. Nell'atto stesso in cui un elemento diviene libero da una qualunque combinazione, le piccolissime particelle di cui è formato e che non possono restare isolate, si trovano sollecitate da maggior forza viva, ed in tale stato di precaria attività, prima di unirsi fra loro, possono unirsi con altre alle quali in condizioni diverse non potrebbero combinarsi.

17. Scomposizione chimica - Analisi e sintesi. — Se questi *agenti fisici*, calore, luce, elettricità ecc., agevolano la combinazione, ed in generale ogni maniera di reazioni chimiche, determinando la formazione di nuovi composti, gli stessi agenti operando più attivamente, o per lo meno in differenti condizioni, possono scomporre le combinazioni prima formatesi.

Allora si dice che accade una *scomposizione* o *decomposizione*, poichè per tal modo i corpi divengono meno complessi.

Valga il seguente esperimento a chiarire il concetto che deve aversi della chimica scomposizione. Si scaldi un poco di quella sostanza rossa chiamata cinabro (o vermiglione) entro un tubo assai lungo e stretto, chiuso ad una estremità; si vedrà quasi subito il cinabro cambiar di colore, divenir bruno, poi quasi nero; indi si vedranno comparire sulle pareti superiori e non scaldate del tubo molte gocciolette metalliche, che si riconoscono per mercurio; poco appresso si formerà una sublimazione gialla di zolfo, e si avvertirà l'odore dello zolfo bruciato. Adunque il cinabro per l'azione del calore si scompone in mercurio e zolfo e conseguentemente il cinabro è una combinazione di zolfo e di mercurio: difatti si fabbrica quella bella materia colorata facendo unire in debito modo le due sostanze indicate.

Fig. 21.

L'operazione con cui si opera la *scomposizione* di una sostanza o almeno con cui da una sostanza data se ne ottengono altre più semplici, si dice ***analisi chimica***; [1] mentre chiamasi invece ***sintesi*** la formazione di un composto dai suoi elementi, o da sostanze meno complesse.

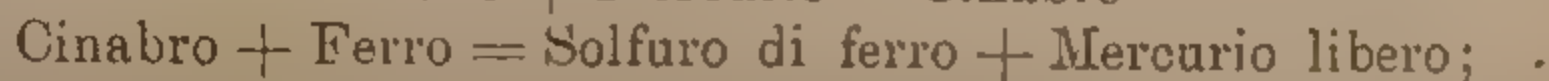
Un esempio assai istruttivo ce l'offre il mercurio che scaldato all'aria a 300° si combina (per *sintesi*) con un elemento di essa detto

[1] Comunemente per *analisi chimica* di una sostanza si intende la determinazione qualitativa o quantitativa dei suoi costituenti; infatti la massima parte delle operazioni inerenti a queste ricerche consistono nel decomporre la sostanza nei suoi costituenti od almeno in altre sostanze più semplici.

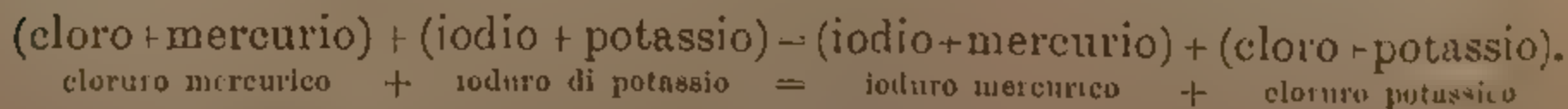
ossigeno formando una polvere rossa detta *ossido di mercurio.* Questa sostanza a sua volta scaldata in un tubo di vetro al calor rosso si scinde di nuovo in mercurio (che si raccoglie in goccioletto splendenti nella parte fredda del tubo, ed in *ossigeno* di cui si può mostrare la formazione con un fuscello di legno semispento che si riaccende in presenza di questo gas (fig. 21). Si effettua così l'*analisi* dell'ossido di mercurio nei suoi costituenti.

La scomposizione diretta o immediata dei corpi composti nei loro rispettivi costituenti, mercè l'applicazione degli agenti fisici non succede così agevolmente, nè di frequente.

Il calore da sè solo, se non è portato ad un grado elevatissimo, non può scomporre che poche sostanze; la luce pochissime; l'elettricità, invece, scompone la maggior parte dei composti. Unendo, per altro, colla sostanza da scomporsi un'altra materia che possa sostituirsi nel composto ad uno dei costituenti, l'altro con l'aiuto del calore (e qualche volta anche senza) si ottiene libero con facilità ed in quantità proporzionale al peso delle sostanze reagenti. Così unendo in certe quantità limatura di ferro col cinabro, anche riscaldando a temperatura poco elevata, si può ottenere libero tutto il mercurio, restando il ferro unito collo zolfo, come mostra lo schema:

Zolfo + Mercurio = Cinabro
Cinabro + Ferro = Solfuro di ferro + Mercurio libero;

mentre col solo cinabro occorrerà una temperatura molto più elevata per avere tutto il mercurio libero.

L'esempio ora dato ci mostra un caso di semplice ***sostituzione***, poichè infatti la reazione avvenuta consiste nella sostituzione del ferro al mercurio. Talora però nelle reazioni chimiche si può avere una ***doppia sostituzione***. Così mescolando una soluzione di un composto di cloro e mercurio *(sublimato corrosivo* o *bicloruro di mercurio)* con un'altra di un composto di iodio e potassio *(ioduro di potassio)* si forma un composto rosso insolubile, che è formato dalla unione dell'iodio col mercurio, mentre in soluzione resta il composto del cloro col potassio (cloruro di potassio):

(cloro + mercurio) + (iodio + potassio) = (iodio + mercurio) + (cloro + potassio).
cloruro mercurico + ioduro di potassio = ioduro mercurico + cloruro potassico

18. **Legge delle proporzioni definite.** — Le combinazioni chimiche si distinguono dai miscugli meccanici, oltre che per i mutamenti fisici avanti indicati anche per altri caratteri.

Abbiamo veduto come si possa ottenere solfuro di ferro facendo combinare 16 parti di zolfo con 28 di ferro; esaminiamo ora che cosa sarebbe avvenuto se avessimo messo a contatto quantità maggiori di uno dei due corpi. Prendiamo per es. p. 16 di zolfo e p. 40 di ferro, e scaldiamo il miscuglio come è indicato al principio del capitolo. Avvenuta la reazione si scorgeranno ancora delle particelle metalliche libere, e se si tritura la massa e vi si fa passar sopra una calamita potremo dalla polvere del corpo ottenuto separare una certa

quantità di ferro, come si faceva quando le due sostanze erano semplicemente mescolate, e come invece non si poteva più fare nel solfuro ottenuto con le proporzioni prese dapprima. Questa osservazione ci dà la prova che quella maggiore quantità di ferro che abbiamo presa, non si è combinata. Similmente se si fosse presa una quantità di zolfo superiore a quella indicata, potremmo osservare che una parte di esso sublima, o brucia producendo un gas di odore caratteristico, che impareremo a conoscere a suo luogo.

Esperienze analoghe si sono fatte e si possono fare con molti corpi. Così, per es., prendasi del mercurio e si unisca in un mortaio con ugual peso di iodio. Se si tritura il tutto intimamente, la materia presto muta aspetto; il mercurio non vi si riconosce più, e la massa prende un colore verde giallastro. Se allora si vuole separare lo iodio dal mercurio, si può adoperare l'alcol che scioglierà l'iodio (colorandosi in giallo) e non il mercurio. Ma in tal caso si osserva che non si riesce altrimenti a sciogliere tutto lo iodio, e se noi avessimo adoperato 200 p. di mercurio sarebbero rimaste combinate 127 p. di iodio. Se invece avessimo preso una quantità eccedente di mercurio, per quanto si continuasse a mescolare e a triturare il tutto, resterebbero sempre delle goccioline di mercurio libero e l'alcol non scioglierebbe affatto iodio. Vi è di più: se si prendono p. 127 di iodio e si mescolano con un eccesso di limatura di ferro in un mortaio in presenza di acqua, si osserva che lo iodio si unisce col ferro, e il composto che ne risulta ha proprietà speciali. Filtrando, passa il composto formatosi che sta disciolto nell'acqua, e rimane sul filtro il ferro eccedente. Pesando, ci si accorge che con 127 p. di iodio si sono combinate p. 28 di ferro.

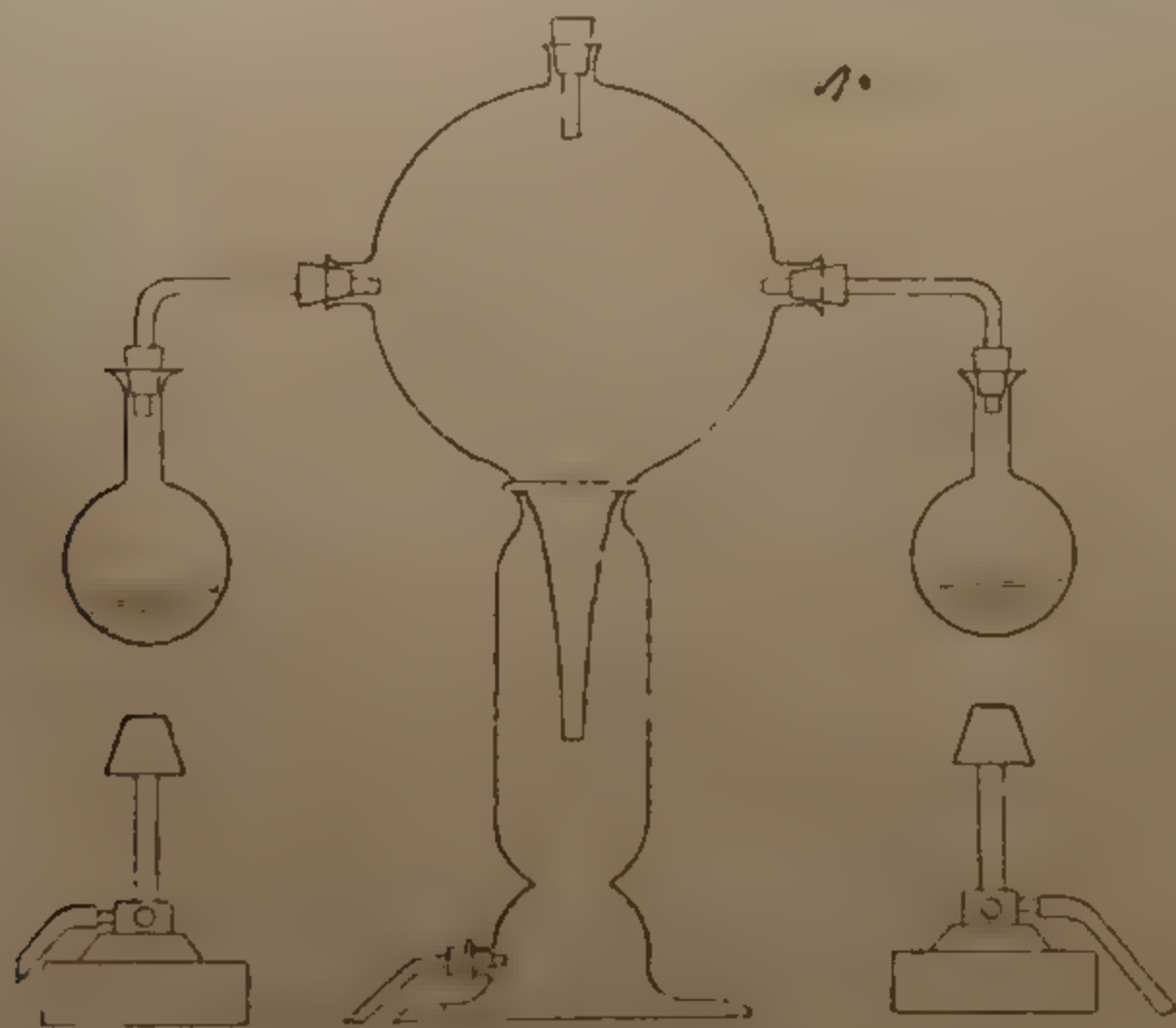



Fig. 22.

Per mostrare che anche quando le sostanze reagiscono fra loro allo stato gassoso, si combinano in *rapporto costante*, si può fare la seguente esperienza: Due piccoli palloncini contengono il primo una sostanza che per riscaldamento

svolge un gas ammoniacale di odore caratteristico e rende azzurre certe cartine colorate in viola (carte di tornasole neutre), il secondo svolge per riscaldamento un gas di odore diverso (acido cloridrico) e che arrossa le stesse carte di tornasole violacee. Se si mandano i due gas per due diverse tubolature nello stesso pallone (fig. 22), anzitutto si osserva che i due gas combinandosi formano un corpo solido e bianco, che si depone sul fondo del pallone; e mentre questa sostanza non ha azione sulle cartine sensibili, il colore di una di queste, appesa al tappo della tubulatura superiore del pallone, è rosso o azzurro a seconda del gas che vi si manda in eccesso.

Si rileva da questi esempi che le combinazioni chimiche fra le diverse sostanze avvengono solamente in rapporto determinato e costante. Questo fatto della massima importanza è stato esattamente dimostrato soltanto da Giuseppe L. Proust (1799); mentre già prima di lui Wenzel (1777) e Richter (1793) avevano per via di numerose analisi ammessa, ma non bene dimostrata, l'esistenza di un rapporto o una proporzionalità fra le quantità delle sostanze che si combinano.

Lo studio sperimentale analitico delle molte specie chimiche conosciute ha confermata la verità di questo rapporto, della costanza cioè dei pesi nelle combinazioni e della proporzionalità fra i pesi delle sostanze che entrano in combinazione; concetti che si completano a vicenda e che si comprendono nella così detta ***legge delle proporzioni definite***, che si esprime così: *I rapporti in peso coi quali le diverse sostanze si combinano fra loro, sono invariabili per ogni ben determinata specie chimica.*

19. **Legge delle proporzioni multiple.** — Due elementi combinandosi fra loro possono dare origine a più di un composto; tuttavia non per questo viene minimamente infirmata la verità della legge delle proporzioni definite or ora enunciata; imperocchè *ad ogni determinato rapporto corrisponde una diversa e costante specie chimica.* Così oltre al solfuro di ferro da noi preparato esiste in natura un minerale ugualmente formato di zolfo e ferro ben noto sotto il nome di *pirite*, che sottoposto all'analisi mostra avere una composizione diversa da quella del solfuro avanti accennato: poichè per una stessa quantità di ferro, la quantità di zolfo combinata è *doppia* di quella contenuta nel solfuro artificiale. Versando una soluzione di ioduro potassico in una di cloruro mercurico (come fu detto a pag. 28) si può anche ottenere un ioduro di mercurio (rosso) differente da quello (giallo verdastro) preparato da noi triturando in un mortaio i due elementi; che conterrà, per la stessa quantità di mercurio una quantità *doppia* di iodio.

Così pure studiando gli ossidi di alcuni metalli troveremo due ossidi di rame, diversi l'uno dall'altro, perchè l'uno contiene 63,6 parti in peso di rame per 16 di ossigeno, l'altro contiene $2 \times 63,6$ di rame per 16 di ossigeno. [1] Così esistono due ossidi di mercurio:

l'uno detto mercurico contenente 200 parti di mercurio e 16 di ossigeno
l'altro » mercuroso » 200×2 parti » » 16 » »

[1] Le esperienze che si possono eseguire per chiarire questa legge importantissima sono tutte *quantitative* e perciò difficili assai ad eseguire come espe-

Il cloro forma col mercurio due distinti composti noti in commercio rispettivamente coi nomi di *calomelano* e *sublimato corrosivo* orbene la composizione di questi due composti è la seguente.

nel calomelano	con 200 p.	di mercurio	sono combinati	35,5 p.	di cloro
» sublim. corr.	» »	»	»	35,5 × 2	»

Diciamo fin da ora, che l'ossigeno e l'azoto si combinano nelle cinque proporzioni qui appresso registrate, dando origine a cinque diversi composti:

ossido azotoso[1]	contenente:	28 p.	di azoto e	16	p. di ossigeno
ossido azotico	»	28 »	»	32 = 16 × 2 »	»
anidride azotosa	»	28 »	»	48 = 16 × 3 »	»
ipoazotide	»	28 »	»	64 = 16 × 4 »	»
anidride azotica	»	28 »	»	80 = 16 × 5 »	»

Evidentemente, per una medesima quantità di azoto, [2] la proporzione dell'ossigeno cresce nei varî composti, e le diverse quantità di questo elemento sono multiple di quella contenuta nel primo composto.

A suo tempo torneremo su questo fatto dimostrandolo con maggior copia di esempi. Intanto possiamo rilevare che se si mettono a confronto le diverse proporzioni secondo le quali un elemento si può combinare con un altro, si trova che la proporzione più alta è precisamente doppia, tripla, o in genere multipla della minore. E perciò appunto la legge relativa viene detta ***legge delle proporzioni multiple*** o legge di Dalton; perchè fu questo sommo chimico che la enunciò

---

rienze di scuola. Noi ne indichiamo però due che abbiamo eseguito assai di frequente, e che in ogni modo possono essere accennate agli alunni:

1ª. Si prendono 20 gr. di mercurio e 12,7 gr. di iodio (meglio la metà di ognuno di essi) e si triturino in un mortaio con qualche goccia di alcol. Dopo un certo tempo si noterà la formazione di *ioduro mercuroso* giallo-verdastro senza avanzo di goccioline di mercurio e senza che l'alcol asporti iodio libero.

Si aggiungano indi altri 12,7 gr. di iodio si trituri *intimamente* e si scaldi una parte della polvere in un tubo da saggio a forti pareti chiuso alla parte superiore con tappo di sughero. Dopo qualche tempo si noterà la formazione di *ioduro mercurico* rosso senza osservare vapori violetti di iodio libero. Aggiungendo ora anche pochissimo iodio, per riscaldamento se ne osservano i vapori violetti e con l'alcol se ne osserva l'eccesso per colore giallo che assume il liquido.

2ª. Due navicelle di porcellana con 1,432 gr. ciascuno di *ossido ramoso* sono contemporaneamente calcinate in tubi di vetro da combustione; la prima in atmosfera di ossigeno, la seconda in atmosfera di idrogeno. Dopo raffreddamento la prima trasformatasi in ossido ramico ha aumentato gr. 0,16 di peso, quanto precisamente ha perduto la seconda che si è ridotta in rame. La quantità di ossigeno contenuto nell'ossido ramico è perciò esattamente doppia di quello contenuto nell'ossido ramoso.

(1) Più comunemente questi composti sono detti *nitrosi* e *nitrici* dal sinonimo dell'azoto: *nitrogenium* (generatore del *nitro*).

(2) Veramente Dalton determinò che la quantità di ossigeno combinato a 100 p. di azoto nei vari ossidi erano ordinatamente p. 57,1, 114,3, 171,4, 228,6 e 285,7; quantità che stanno fra loro con i numeri 1:2:3:4:5. Riferendole a 28 p. di azoto cioè ad un multiplo del peso di combinazione dell'azoto l'esempio riesce numericamente più semplice. In altri casi questi rapporti possono essere 2:3; 3:5 o anche meno semplici.

nel 1806. La legge delle proporzioni multiple si può esprimere così: *Se due elementi possono unirsi in più di un rapporto (per formare diversi composti), le quantità variabili di un elemento, che si combinano ad una quantità fissa dell'altro, stanno fra loro nel rapporto di numeri intieri, generalmente piccoli, e sono per lo più multiple della quantità minore.* [1].

20. **Pesi di combinazione o equivalenti.** — Dalla costanza del rapporto fra i costituenti di ogni ben determinata specie chimica si può derivare un'osservazione della massima importanza.

Confrontando i diversi rapporti secondo cui gli elementi si combinano per formare i diversi composti si può osservare che il peso con cui gli elementi vi partecipano può esser rappresentato per ogni elemento da *un numero costante e dai suoi multipli intieri.* Questo numero fu detto ***peso di combinazione*** e si ottiene per lo più considerando la quantità di un elemento che si combina o si sostituisce ad una parte in peso di idrogeno. Così troviamo combinate

nell'acqua	p. 1	di idrogeno	con p.	8	di ossigeno
nell'acido cloridrico	» 1	»	»	35,5	di cloro
nell'idrogeno solforato	» 1	»	»	16	di solfo
nell'acido iodidrico	» 1	»	»	127	di iodio... ecc.

Tali numeri corrispondono anche al peso degli elementi che si combinano a parti 8 di ossigeno, p. 35,5 di cloro, p. 16 di solfo, ecc.

Così troviamo combinate:

nel cloruro di sodio	p. 35,5	di cloro	con p.	23	di sodio
nell'ossido di sodio	» 8	di ossigeno	»	23	»
nell'ioduro di sodio	» 127	di iodio	»	23	»
nel solfuro di sodio	» 16	di solfo	»	23	»
nel cloruro ferroso	» 28	di ferro	»	35,5	di cloro
nel cloruro ferrico	» 2 × 28	di ferro	»	3 × 35,5	»
nel solfuro ferroso	» 28	di ferro	»	16	di solfo
nella pirite	» 28	di ferro	»	2 × 16	»
nell'iod.ro mercuroso	» 200	di mercurio	»	127	di iodio
nell'iod.ro mercurico	» 200	di mercurio	»	2 × 127	»
nel clor.ro mercuroso	» 200	di mercurio	»	35,5	di cloro
nel clor.ro mercurico	» 200	di mercurio	»	2 × 35,5	di cloro, ecc.

E queste stesse quantità dei metalli si combinano con 80 di bromo, 35,5 di cloro e 19 di fluoro. Questi numeri quindi, sono veramente

---

(1) Si potrà obiettare che questo «*per lo più*» come espressione di una legge sperimentale è troppo vago ed impreciso. Si noti che questa legge fu intravista da molti chimici prima che la ipotesi atomica del Dalton acquistasse il valore di teoria scientifica, ma fu esattamente enunciata solo dopo tale avvenimento ed acquistò un valore più generale riferendosi non solo alle combinazioni fra gli elementi, ma anche fra acidi, basi ed altri composti. Solo quando si accettò l'idea che l'unione fra gli elementi avvenisse con numero determinato di atomi per ogni specie chimica e che anche le molecole dei composti reagiscono fra loro in numero intiero la legge acquistò una espressione più precisa per essere poi espressa in forma finora insuperabile dal Cannizzaro col nome di *legge dell'atomo.* (V. questa.

proporzionali, ed una tale proporzionalità si osserva anche quando gli elementi metallici si sostituiscono l'uno all'altro. Per esempio: una lamina di rame immersa in una soluzione che contiene un composto di mercurio, fa deporre 100 parti di mercurio per ogni 31,8 di rame che passa in soluzione. Così lo zinco può precipitare il rame dai suoi sali, e la sostituzione avviene fra 32,7 di zinco e 31,8 di rame, e queste cifre rappresentano appunto le proporzioni secondo le quali questi metalli si combinano con 35,5 di cloro, 127 di iodio ecc.

Siccome perciò questi *pesi di combinazione* rappresentano anche le quantità in peso secondo le quali gli elementi si sostituiscono nei diversi composti così furono anche detti ***pesi equivalenti***. È opportuno aggiungere che questi si determinano (per gli elementi che non si combinano coll'idrogeno) dalla quantità dell'elemento che si combina con 35,5 p. di cloro, o con 8 p. di ossigeno, ecc.

Faremo notare fin d'ora, che fissato il concetto di *peso di combinazione* od *equivalente*, le due leggi delle proporzioni definite e delle proporzioni multiple possono essere con maggior precisione e semplicità comprese in una sola ***legge***, detta ***delle combinazioni chimiche***: *Le quantità dei diversi elementi contenute in ogni specie chimica stanno fra loro nei rapporti dei rispettivi pesi di combinazione o di loro multipli interi.*

21. Conservazione della materia. — Se torniamo ora agli esempi dati, e poniamo mente alla quantità di composti ottenuti nelle diverse combinazioni, troveremo che da 28 p. di ferro e 16 di zolfo ne abbiamo ottenute 44 di solfuro di ferro $= 28 + 16$; che in 327 p. di ioduro di mercurio vi sono 200 p. di mercurio e 127 di iodio; del pari troveremmo che da 216 parti di *ossido di mercurio* si ottengono per decomposizione 200 p. di mercurio e 16 di ossigeno; ragione per cui il *peso dei composti è uguale alla somma dei pesi dei componenti*; ovvero: *Nelle trasformazioni chimiche il peso totale delle sostanze è uguale prima e dopo la reazione.*

Una osservazione superficiale potrebbe far credere che in qualche caso questa importantissima legge non fosse rispettata. Così, ad esempio, nelle combustioni può sembrare che avvenga una perdita di peso della materia che prende parte al fenomeno.

Ma quando si raccolgono i prodotti gassosi o liquidi che si svolgono, ci si accorge facilmente che la distruzione della materia organica che sembra avvenire quando la carta, il legno ecc. bruciano, non è che apparente; essi si convertono in sostanze diverse, molte delle quali essendo aeriformi sfuggono alla vista. In altri termini i pesi dei costituenti separati con l'analisi, quando siano sommati insieme, danno una quantità uguale al peso della sostanza analizzata: e parimente il peso della sostanza complessa, che deriva dalla combinazione di due o più sostanze, è sempre uguale alla somma dei pesi delle sostanze che si sono combinate.

Si può dimostrare agevolmente che nel bruciare i corpi non perdono di peso, mediante una esperienza coll'apparecchio disegnato nella figura 23. Esso rappresenta una bilancia che tiene sospesa ad un braccio un apparecchio consistente in un tubo *ab*, entro il quale arde una

candela. Questo tubo è posto in comunicazione coi tubi *c*, *d*, *e*, *e* entro cui sono poste sostanze adatte a trattenere i prodotti della combustione. *f* è un aspiratore a caduta d'acqua che fa passare i prodotti della combustione nei tubi atti a raccoglierli.

Dopo che la candela ha bruciato per qualche minuto, è facile verificare che il peso totale dell'apparecchio non è diminuito, ma invece aumentato per quella parte dell'aria che è entrata a far parte dei prodotti della combustione. Se la combustione si fa avvenire in un grande recipiente chiuso in modo che l'aria che prende parte alla combustione non venga dall'esterno, nè escano i prodotti formatisi, il peso totale non subisce variazione alcuna.

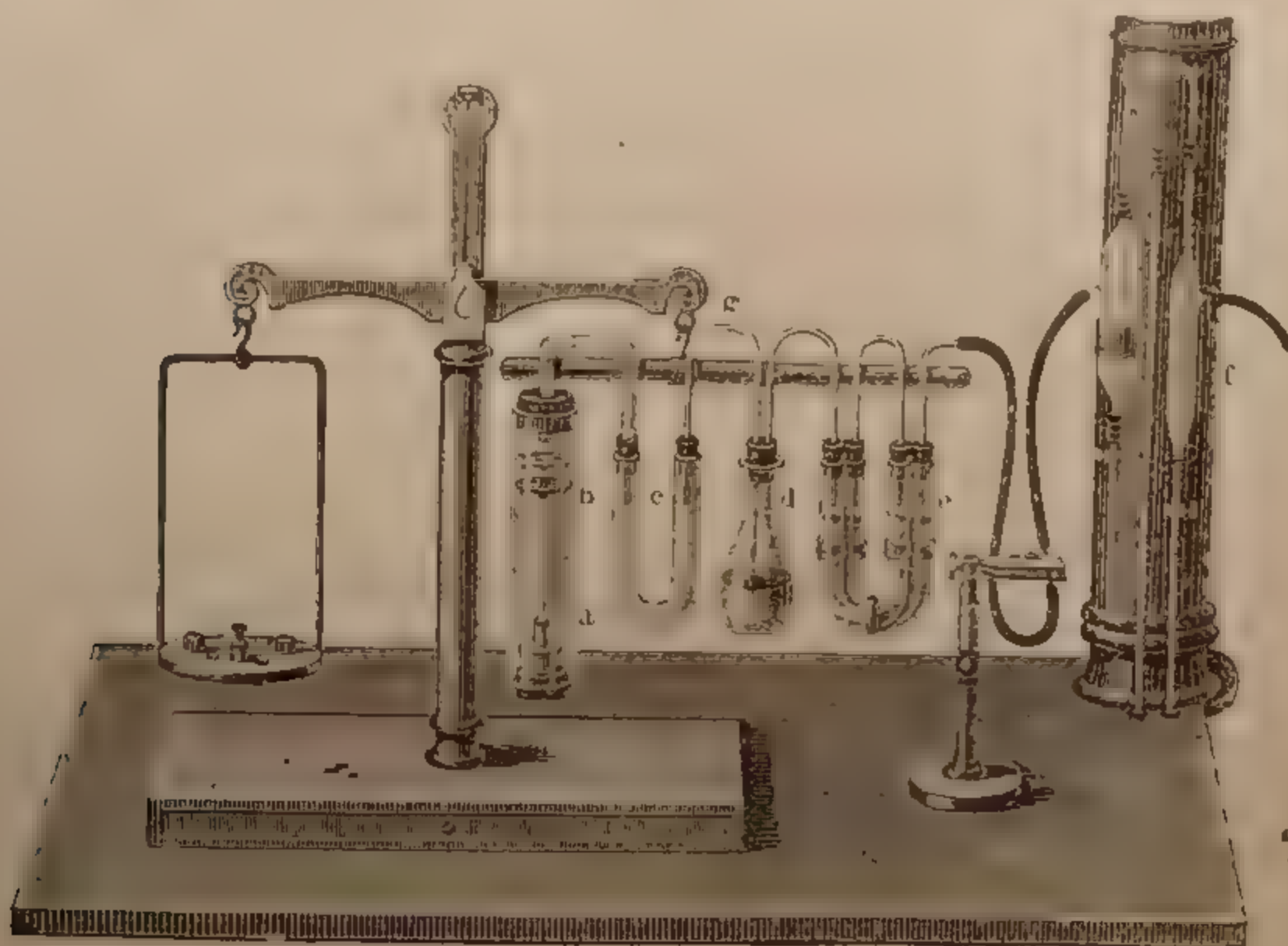



Fig. 23.

Fu Lavoisier, coll'aiuto della bilancia, che interpretò ed intese per primo in questo modo quel che avviene nella combustione, che dimostrò essere una combinazione e non una scomposizione.

Un seme del peso di pochi centigrammi, piantato in un vaso di terra, può dar luogo ad una pianta del peso di molti chilogrammi, pur non avendo asportato dal terreno che una minima parte di questo peso. Ma la fisiologia vegetale dimostra chiaramente che la materia, di cui in tempi remoti non si conosceva l'origine, proviene dall'assimilazione di corpi esistenti nell'aria (anidride carbonica), e dall'acqua.

Quindi nelle reazioni chimiche nulla si distrugge, nulla si crea; e il peso, o meglio la massa delle sostanze reagenti, si conserva inalterato.

In conclusione, le sostanze subiscono trasformazioni di svariata natura divenendo ora più, ora meno complesse, ma la materia di cui sono fondamentalmente costituite resta sempre la stessa: e questo viene detto ***principio della conservazione della materia*** ed

è la base su cui poggiano tutte le leggi delle combinazioni chimiche. Così come non si può produrre nè disperdere neppur la minima parte di energia, risulta che non si può creare nè distruggere una particella benchè minima di materia.

22. Ipotesi atomica o di Dalton - Atomo e molecola. — Sino dai tempi più remoti in cui l'intelligenza umana si applicò allo studio dei fenomeni naturali, si disputò fra i filosofi se la materia sia *continua* (ossia divisibile all'infinito); ovvero se esistano particelle di materia non ulteriormente divisibili. Già Leucippo e poi il suo allievo Democrito (500 anni a. C.) avevano emesso l'ipotesi che la materia non fosse divisibile all'infinito, ma che fosse costituita da particelle non ulteriormente divisibili, che quest'ultimo chiamò ***atomi*** (ἄτομος — non divisibile, nome che è poi restato nelle scienze filosofiche e sperimentali) e ritenne *eterni*, dotati di estensione e di configurazione propria. Epicuro aggiunse poi alla proprietà dell'atomo quella del *peso*. Nel poema del Lucrezio, *De rerum natura*, queste idee atomistiche si trovano esposte e più largamente sviluppate ed applicate con geniale intuizione e con fantasia di poeta. Dall'unione accidentale degli atomi, tanto più facile quanto più la loro diversa forma ad essa si presta, hanno origine tutti i corpi del creato:

> « ... *gli stessi (atomi) formano il mare, la terra, i fiumi, il sole*
> « *gli stessi formano le messi, gli alberi, gli animali* ».

E solo dall'ordine diverso degli elementi i corpi diversi hanno origine:

> « *Tanto possono (compiere) gli elementi solo permutandone l'ordine* ».

L'antica lotta fra quelli che volevano la divisibilità della materia all'infinito ed i sostenitori delle ipotesi atomistiche risorse nella prima metà del secolo XVII tra Descartes e Gassendi e nelle idee di quest'ultimo noi troviamo quelle che più si avvicinano alle attuali sulla costituzione della materia. Il Gassendi non ammette che gli atomi si tocchino, ma che invece certe determinate forze li tengano in equilibrio e che siano separati da spazi più o meno grandi, in generale assai più grandi degli atomi stessi. Egli suppone che siano sì piccolissimi gli atomi, ma che non siano dei *punti* e che possiedano determinate proprietà, grandezza, forma e peso; piccolissimi però in tal modo, che anche il più piccolo corpo percettibile ai nostri sensi debba esser composto di miriadi di atomi.

Nel secolo XVII Boyle (che oltre ad essere un gran fisico estese le sue investigazioni anche nel campo della chimica e specialmente alle combinazioni che avvengono fra i gas) per spiegare perchè ha luogo una combinazione o decomposizione di sostanze, emise una *teoria corpuscolare* secondo la quale ogni sostanza è formata da particelle piccolissime e la combinazione chimica ha luogo quando vengono a contatto particelle di diverse sostanze per mutua attrazione. È da notare che in quest'epoca specialmente cominciò ad usarsi per le particelle che si suppongono formare i diversi corpi la parola *molecola*, senza che tra questa e l'*atomo* si avesse ancora un esatto concetto di differenziazione.

La teoria atomistica, [1] più o meno esplicitamente, e senza che le si desse molta importanza, la si ammetteva dagli scienziati dei secoli XVII e XVIII, ma sullo sviluppo della scienza non sembrò esercitare nessuna azione fino al momento in cui John Dalton non ne fece nei primi anni del secolo XIX, l'applicazione alle leggi della chimica, che ormai l'esperienza aveva stabilito su solide basi indipendentemente da ogni ipotesi.

Gli atomi dei corpi, secondo il concetto di Dalton, sono indivisibili meccanicamente e chimicamente; e per ogni elemento chimico debbono essere perfettamente eguali fra loro ed avere un peso loro proprio che conservano invariato. I corpi composti, secondo Dalton, si formano per l'avvicinamento o *justaposizione* degli atomi degli elementi, ognuno dei quali, come abbiamo detto, ha un peso determinato. Così quando il mercurio si combina coll'ossigeno, un atomo di una sostanza si unisce ad un atomo dell'altra a formare una ***molecola*** del composto, e per conseguenza questi elementi si combinano costantemente nelle proporzioni dei pesi dei loro atomi.

Così adunque mentre l'***atomo*** *è la più piccola parte di un elemento chimico che prende parte alla formazione dei suoi composti*, si intende per ***molecola***, *la più piccola particella di una sostanza che possa esistere allo stato di libertà.* La molecola dei composti è quindi formata da atomi di specie diversa: la molecola degli elementi chimici è invece formata da atomi della medesima specie.

Basandosi su questo concetto teorico della unione degli atomi elementari, la legge delle proporzioni costanti empiricamente formulata da Wenzel e Richter veniva da Dalton logicamente spiegata; infatti il rapporto in peso dei costituenti di un composto deve essere costante dal momento che a formare la molecola di ogni composto prendono parte gli atomi degli elementi in numero costante, e di peso invariabile.

L'ipotesi di Dalton spiega bene anche quel complesso di fatti enunciato nella legge delle proporzioni multiple; perchè, ammesso che un elemento chimico possa combinarsi con differente numero di atomi di un altro elemento per formare varî composti, si comprende facilmente come le quantità variabili di tale elemento debbano essere multiple della quantità di esso, che si trova nel composto che ne contiene un solo atomo.

E così l'esempio dato dei varî composti dell'azoto coll'ossigeno (vedi pag. 31) può spiegarsi dicendo che ogni molecola:

di ossido azotoso	contiene	1 atomo	d'ossigeno
» ossido azotico	»	2 atomi	»
» anidride azotosa	»	3 atomi	»
» ipoazotide	»	4 atomi	»
» anidride azotica	»	5 atomi	» [2]

[1] R. Nasini, *Ipotesi atomica* in *Enciclopedia Chimica del Guareschi.*

[2] Anche in quei casi in cui le quantità variabili di un elemento non sono multiple della quantità minore ma, stanno con esse in rapporto semplice (es. $\frac{3}{2}$; $\frac{5}{3}$, ecc.) l'ipotesi atomica ci spiega che ciò avviene perchè tale è il rapporto fra il numero degli atomi, che deve esser sempre un *numero intero.*

Secondo tal concetto la causa dei fenomeni chimici si ricercherebbe nel movimento intimo degli atomi, che venendo a contatto gli uni cogli altri darebbero luogo a nuovi assestamenti, a seconda delle forze reciproche di attrazione, che sarebbero diverse per atomi di diversa natura e costituirebbero la ***tensione*** ed ***affinità chimica.***

Per quanto un tal modo di rappresentarci le cose sia seducente, non bisogna dimenticare che non bastano i fatti finora esposti a darne una conferma sperimentale. Abbiamo detto infatti *ipotesi atomica* e non *teoria* atomica.

Del resto, esistono o no veri atomi nello stretto significato della parola, certamente esistono porzioni di materia che rimangono indivise nelle reazioni chimiche, e di queste particelle impareremo in seguito a determinare i pesi relativi, o, come diconsi, *pesi atomici.* Quindi atomo, per noi, vuol significare *il più piccolo peso di un elemento che entra a far parte della molecola delle sue combinazioni.* D'altra parte, se il concetto di *corpo indivisibile* urta contro la proprietà generale dei corpi detta divisibilità, occorre avvertire che non è affatto necessario ritenere che l'atomo sia assolutamente indivisibile, limitandoci ad attestare, secondo il concetto di Cannizzaro, che nelle reazioni chimiche esso rimane indiviso.

Ritorneremo su questo argomento quando le nozioni acquistate ci permetteranno di svolgere anche qualche considerazione sugli elementi ed i composti allo stato gassoso, e allora vedremo meglio la grande utilità di questo modo di interpetrare i fenomeni delle combinazioni chimiche, e potremo indicare altri numerosi fatti sperimentali e considerazioni teoriche che avvalorano questa ipotesi.

Trattando poi degli elementi radioattivi e della classificazione generale degli elementi avremo modo di accennare alle conferme sperimentali ed alle precise conoscenze acquistate recentemente circa l'esistenza degli atomi e la loro costituzione.

Vedremo allora come dall'ipotesi degli atomi si sia col progresso della scienza progredito nello sviluppo di una vera *teoria* scientifica sulla costituzione della materia, che sulla base di numerosi controlli sperimentali, forma un complesso di cognizioni assai sicure su questo argomento.

L'ipotesi molecolare è pure assai importante nello studio della fisica perchè serve a spiegare e coordinare moltissimi fenomeni fisici. Così si spiegano l'***adesione*** e la ***coesione*** colle *azioni attrattive* esistenti fra molecole di corpi diversi e del medesimo corpo; la ***diffusione*** (v. pagg. 12 e 16) colla mobilità delle molecole e la ***pressione dei gas*** (v. § 4) colla somma degli urti delle loro molecole sulle pareti del recipiente che li racchiude. Infine tutta la teoria cinetica del calore è basata sullo studio della forza viva da cui sono animate le molecole dei corpi.

II. — L'acqua.

23. Acqua - Sua composizione. — Lo studio dell'acqua permetterà di raccogliere, strada facendo, molte cognizioni che ci saranno utili per procedere oltre e di farci un'idea più chiara delle leggi fon-

La forza che tiene uniti gli atomi nella molecola

damentali sopra esposte. Tenendo questa via si avrà anche modo di dare una idea dell'origine della chimica scientifica, la storia della quale è intimamente collegata colle cognizioni che si hanno sulla costituzione dell'acqua e dell'aria atmosferica di cui parleremo in seguito.

L'acqua era creduta dagli antichi un elemento: fu riconosciuta come un composto solo verso la fine del secolo XVIII.

Cavendish (1781), che aveva scoperto un gas molto leggero a cui diede il nome di *aria infiammabile*, dimostrò che nella combustione di questo gas all'aria si produceva acqua. Per tale fatto fu poi dato a questo gas il nome di *idrogeno* che significa generatore

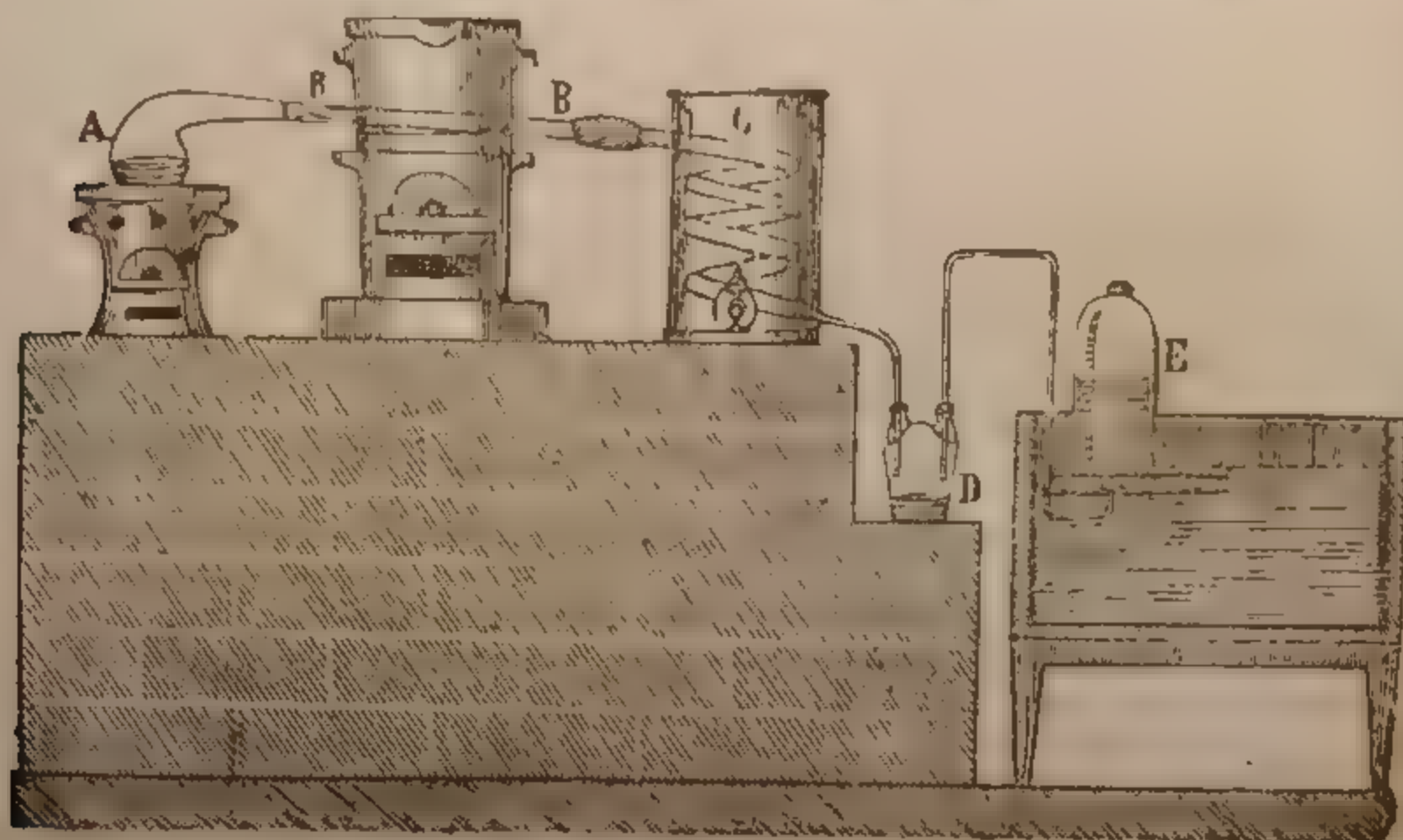



Fig. 24.

di acqua. Lavoisier, il grande scienziato che gettò le prime basi della chimica scientifica aveva impreso a studiare qual fosse il prodotto della combustione dell'*aria infiammabile* fino dal 1767. Riprese nel 1783 lo studio con Laplace ed eseguì un'esperienza simile a quella di Cavendish bruciando un miscuglio di *aria infiammabile* (idrogeno) ed *aria vitale* (ossigeno). Già da tali esperienze potè dedursi che l'acqua non era un elemento, ma un composto delle due sostanze sopra ricordate.

Monge trovò pure in quell'epoca, che il peso dell'acqua ottenuta come è detto sopra, è all'incirca uguale al peso dei due gas impiegati. Lavoisier pertanto non si limitò alla formazione dell'acqua dai suoi elementi (sintesi); ma insieme a Meusnier ne effettuò anche l'analisi, decomponendo l'acqua col ferro riscaldato, che fissava uno dei componenti (ossigeno) lasciando in libertà l'altro (idrogeno).

Lavoisier e Meusnier (1783) operarono con un apparecchio come quello rappresentato nella figura 24, facendo passare il vapor d'acqua sopra il ferro scaldato al calor rosso. Dalla storta A in cui bolle acqua si svolge il vapore; questo traversando la canna B, contenente ritagli di ferro e scaldata al rosso dal fornello che attraversa, si scompone.

Una parte di esso (ossigeno) si combina col ferro formando un nuovo composto, l'*ossido di ferro*, mentre l'altro componente rimasto in libertà (idrogeno), pure gassoso, passa oltre e si può poi raccogliere all'estremità dell'apparecchio nella campana E capovolta sull'acqua.

Il vapore d'acqua che rimane indecomposto nel traversare la canna B è condensato nel refrigerante a serpentino C e raccolto nella bottiglia a due colli D. Con questa esperienza si può determinare anche il peso relativo dei due componenti dell'acqua, infatti l'aumento di peso della canna BB ci dà per la legge della conservazione della materia, il peso di ossigeno dell'acqua decomposta, mentre il peso dell'idrogeno può calcolarsi dal suo volume (vedi *peso e volume dei gas* in fine all'*Introduzione*), ovvero per differenza fra il peso dell'acqua decomposta e il peso dell'ossigeno. Fu appunto con tali mezzi che Lavoisier potè determinare che l'ossigeno e l'idrogeno si combinano *costantemente* a formare acqua nel rapporto di 8 a 1; cioè che in 9 parti di acqua 8 sono di ossigeno, ed 1 di idrogeno.

Fig. 25.

Ma in un altro modo assai semplice ed istruttivo può farsi la decomposizione dell'acqua, come fecero per i primi Nicholson e Carlisle nel 1801 in Inghilterra. Si faccia arrivare la corrente elettrica prodotta da tre o quattro pile di Bunsen in un apparecchio detto voltametro (fig. 25) ripieno di acqua. (1) Questo voltametro può avere forma assai varia; ma è fondamentalmente costituito da un recipiente di vetro nel quale arrivano due fili di platino che traversano le pareti e terminano in due lastrine dello stesso metallo, situate assai vicine l'una dall'altra, ma in modo che non si tocchino.

A queste due lastrine si sovrappongono due campanelle graduate e ripiene d'acqua in modo da potervi raccogliere i gas che si svolgono per effetto della corrente elettrica. Quando questa abbia cominciato ad agire, vedremo svolgersi al polo positivo un gas che riaccende i corpi semispenti ed avviva fortemente la combustione, ed è l'ossigeno, mentre al polo negativo si raccoglie un gas che brucia con fiamma azzurrognola e quasi incolora ed è l'idrogeno.

È poi facile determinare che il volume dell'idrogeno è esattamente il doppio di quello dell'ossigeno, e poichè il peso di quest'ultimo gas è sedici volte quello di un uguale volume del primo, l'esperienza viene a confermare i resultati ottenuti da Lavoisier.

I due gas ottenuti da questa esperienza, comunque cimentati, non è possibile decomporli in altre sostanze più semplici e perciò noi dobbiamo ritenere, almeno fino a prova contraria, che siano fra le più semplici sostanze che si possono ottenere dai varî composti; siccome

(1) In pratica per non dover usare correnti di tensione troppo elevata si impiega acqua acidulata con acido solforico.

poi essi entrano a formare una grandissima quantità di altre sostanze, così possiamo annoverarli fra gli *elementi chimici*.

Dumas (1842) effettuò la sintesi dell'acqua facendo agire l'idrogeno sull'ossido di rame (composto del rame coll'ossigeno riscaldato: l'idrogeno si unisce con l'ossigeno per formare acqua, e il rame rimane libero, secondo lo schema:

$$\overbrace{\text{Rame} + \text{Ossigeno}}^{\text{ossido di rame}} + \text{Idrogeno}$$

$$\text{Ossigeno} + \text{Idrogeno} = \underbrace{\qquad}_{\text{acqua}}$$

L'apparecchio adoperato, è rappresentato qui sotto (fig. 26, e consiste in una bottiglia a sviluppo di idrogeno A; questo gas, lavato in B disseccato per i tubi C, D, E arriva nella palla F, dove si trova una quantità pesata di ossido di rame riscaldato da una lampada; quivi l'idrogeno si unisce all'ossigeno e lascia libero il rame metallico; l'acqua formata si raccoglie condensata nel palloncino G e nel tubo H (contenente cloruro di calcio) che seguono, i quali si pesano avanti e dopo l'esperienza. La perdita di peso della palla contenente l'ossido di rame dà la quantità d'ossigeno unitosi all'idrogeno; la quantità d'acqua prodottasi dà la somma dei gas combinatisi. Per differenza si può conoscere la quantità d'idrogeno. Riportando a 100 p. i risultati dell'esperienza si trova:

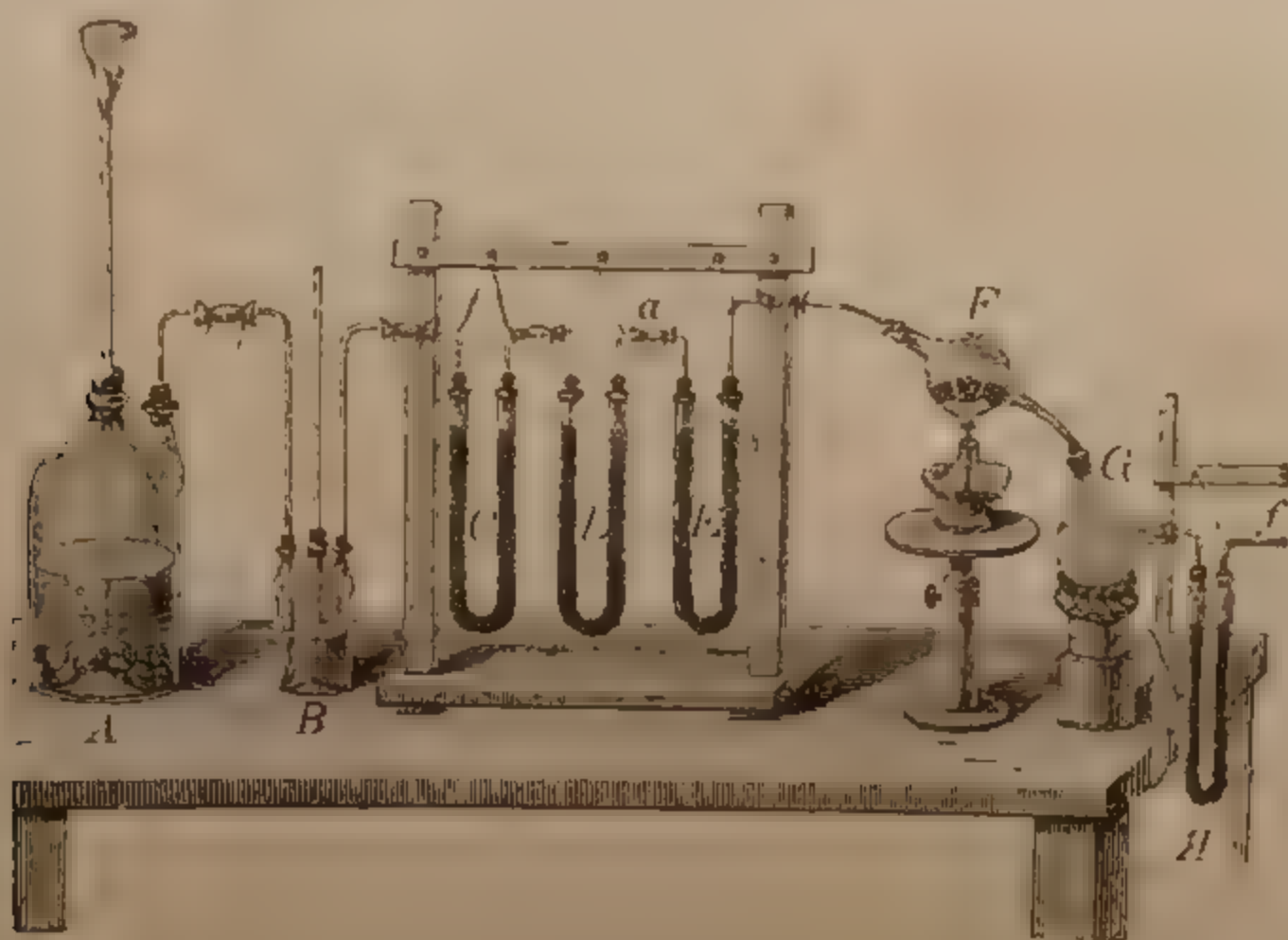



Fig. 26.

11,2 parti di Idrogeno
88,8 » » Ossigeno
100,0 » » Acqua

conforme ai resultati della prima esperienza di Lavoisier.

La composizione dell'acqua si dimostra anche per via sintetica, secondo Gay-Lussac, facendo combinare in un eudiometro (fig. 27) mediante una scintilla elettrica, 2 vol. di idrogeno mescolati con 1 vol. di ossigeno. Se i volumi sono stati presi esattamente nella proporzione indicata, dopo la combinazione non si trova che acqua; se vi fosse stato un poco più di ossigeno o di idrogeno, rimarrebbe dopo avvenuta la combinazione quel poco di gas messo in eccesso. L'acqua è formata dunque dalla combinazione di 2 volumi d'idrogeno ed 1 vol. di ossigeno.

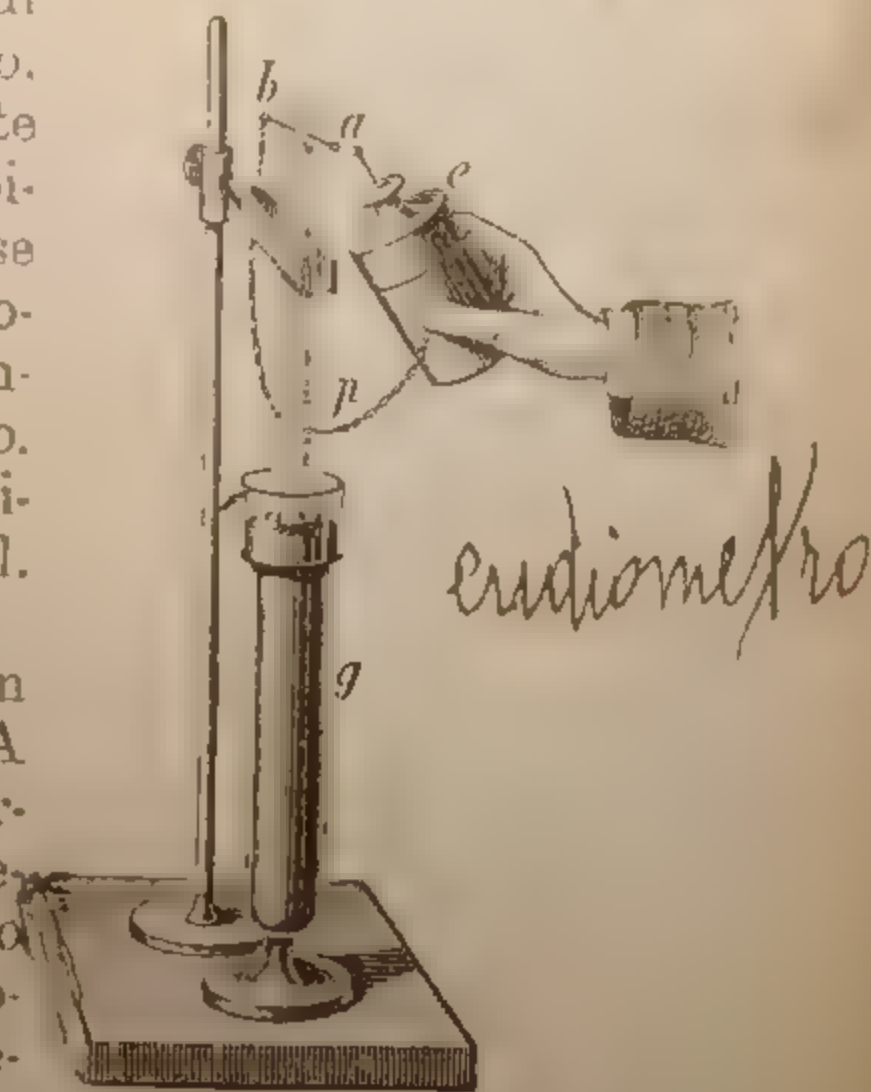



Fig. 27.

24. **Acque naturali.** — L'acqua in natura non è mai chimicamente pura. A cagione del suo potere dissolvente, traversando l'aria, scorrendo sul suolo e penetrando in esso, discioglie in maggiore o minore copia i gas atmosferici e varie sostanze minerali ed organiche. Le acque meteoriche (di pioggia, di neve) non contengono che una minima quantità di composti minerali fissi, le acque di fiume, di pozzo, invece contengono sostanze differenti, secondo la natura dei terreni che attraversano, la tempe-

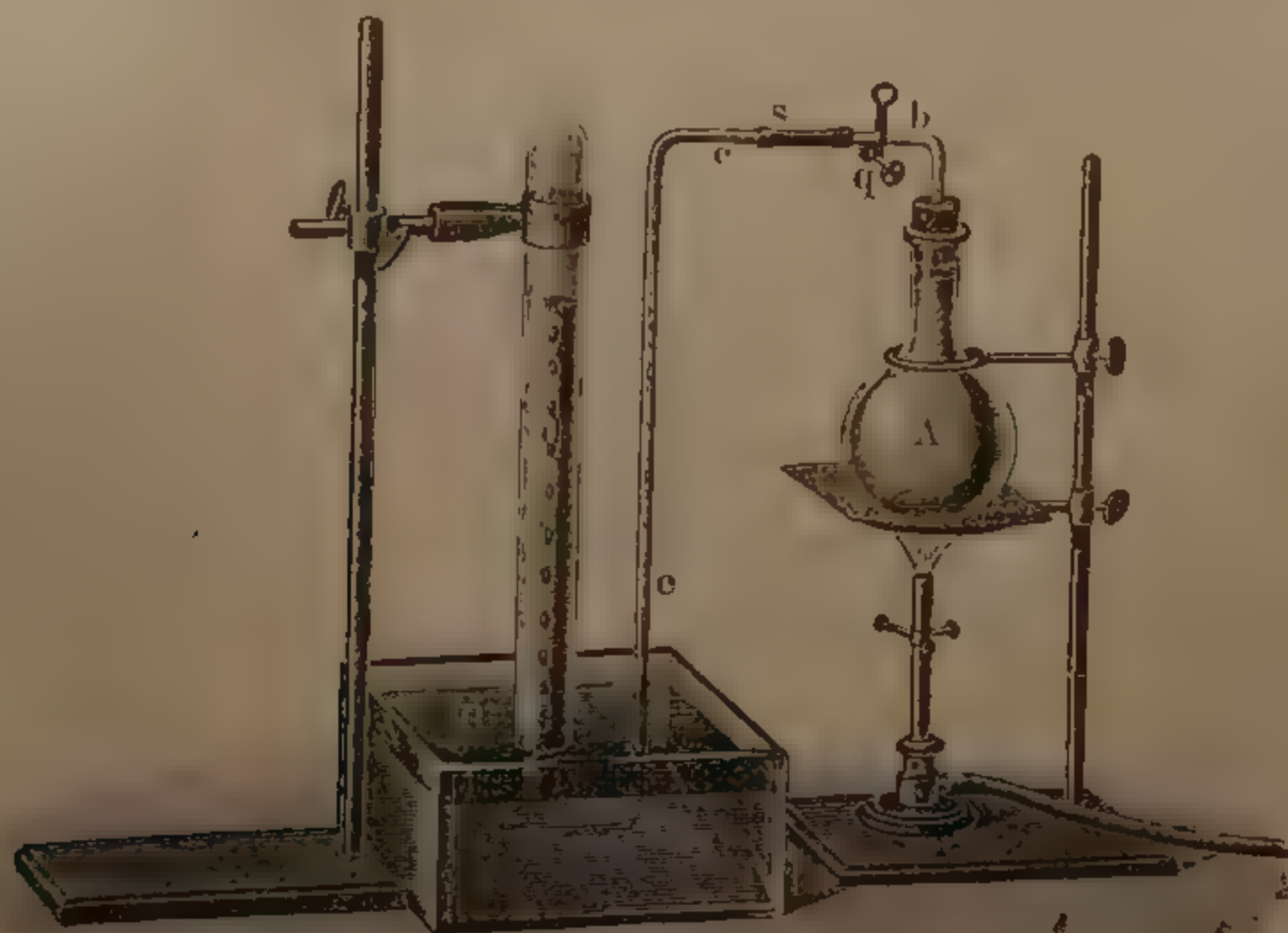



Fig. 28.

ratura, la pressione a cui sono state sottoposte. Diconsi *potabili* le acque in cui la qualità e la quantità delle sostanze discioltevi non osta

al loro uso come bevanda, *minerali* quelle che per natura e quantità dei sali che contengono possono riuscire medicamentose.

Si dimostra che qualunque acqua tiene in soluzione dei gas scaldando un matraccio A (fig. 28) completamente pieno di acqua e comunicante mediante un tubo adduttore *b s c*, doppiamente piegato ad angolo retto con una campanella piena di mercurio capovolta in un bagno di mercurio B. Il tubo adduttore è pure pieno di acqua. Le bolle gassose che si svolgono dal matraccio scacciano l'acqua del tubo *b s c* e si raccolgono nella campanella dove con mezzi adeguati vi si possono riconoscere i gas atmosferici; cioè *ossigeno*, *azoto* e *anidride carbonica*.

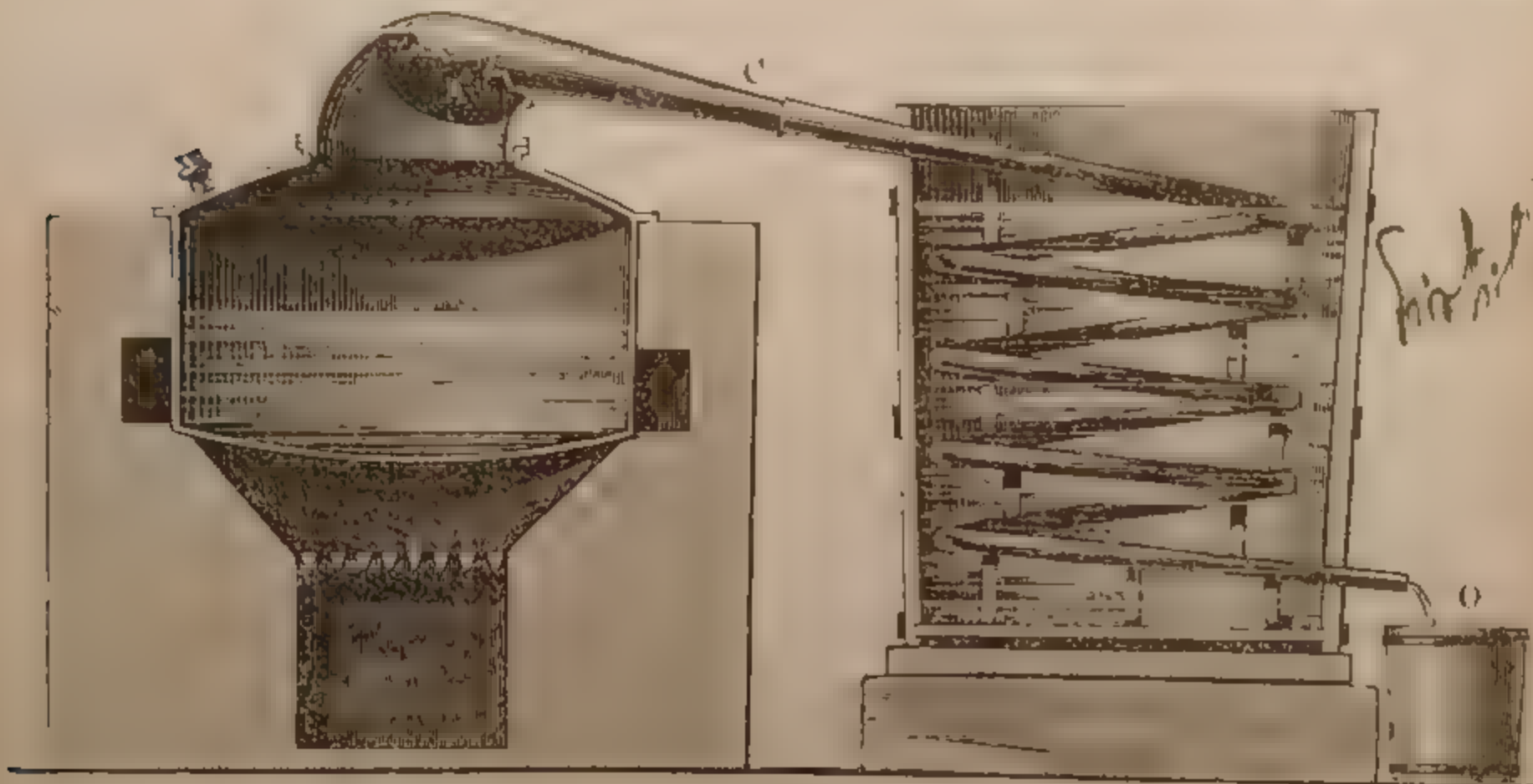



Fig. 29.

Questi gas non sono contenuti nelle acque nelle proporzioni in cui si trovano nell'aria, poichè vi influisce anche la loro differente solubilità. Così l'ossigeno nel miscuglio gassoso che si ottiene sale al 30 %₀ circa, ed in quantità assai rilevante vi si è contenuta pure l'anidride carbonica. [1]

Da tutte le acque naturali si può avere acqua pura mediante la *distillazione*. L'apparecchio comunemente adoperato *(alambicco)* consiste in una caldaia B di rame stagnato (fig. 29), chiusa da un cappello A provvisto di collo C, che conduce il vapore in un tubo D di stagno puro piegato a spirale (serpentino), rinchiuso in un grande vaso pieno

---

[1] Infatti l'aria è una mescolanza di $^4/_5$ di azoto e $^1/_5$ di ossigeno e 1 litro d'acqua scioglie circa 20 c.c. di azoto e 40 c.c di ossigeno se questi gas sono puri e alla pressione e temperatura ordinaria. La soluzione dei due gas si effettua (v. pag. 15) in ragione composta della solubilità di ciascuno e della pressione parziale; quindi in un litro d'acqua si scioglieranno $20 \times {}^4/_5$ c.c. di azoto = c.c. 16; e $40 \times {}^1/_5$ c.c. di ossigeno = 8 c.c. di ossigeno. L'anidride carbonica vi si troverà poi in grande quantità malgrado nell'aria se ne trovi appena 0,5 $^0/_{00}$; sia per il suo elevato coefficiente di solubilità (un litro di acqua scioglie a 10° circa 1000 c.c. di anidride carbonica); sia perchè nell'aria contenuta nel suolo l'anidride carbonica è in quantità assai superiore a quella che si trova nell'aria atmosferica.

di acqua fredda (refrigerante). Dal serpentino esce condensata l'acqua, scevra di sostanze saline.

Per piccole quantità si adoperano invece apparecchi di vetro come quello già descritto a pag. 7, figura 3.

25. **Proprietà fisiche dell'acqua.** — L'acqua nelle condizioni ordinarie è un liquido incoloro ed insaporo; ma quando la sua temperatura scenda al disotto di 0° diviene solida (ghiaccio, neve). Se si raffredda dell'acqua questa diminuisce di volume fino a + 4°, al disotto di tale temperatura torna a dilatarsi; dunque a + 4° essa assume il minimo volume e presenta quindi la massima densità. Come si sa, il peso di 1 c. c. di acqua distillata a + 4° è stato scelto come unità del sistema metrico dei pesi e dicesi *grammo*.

Fig. 30.

Il ghiaccio è più leggero dell'acqua: 100 volumi di acqua a 0° dànno circa 109 volumi di ghiaccio: la sua densità è per conguenza 0,901 (essendo 1,000 quella dell'acqua a + 4°). L'acqua nel congelare cristallizza, foggiandosi in forme per la maggior parte esagonali, variamente associate, che si possono riconoscere guardando la neve al microscopio (fig. 30).

Scaldando l'acqua, alla pressione normale di 760mm bolle a 100°; ed a misura che ci innalziamo sopra il livello del mare o per altra causa vien diminuita la pressione, bolle a temperatura sempre minore (v. pag. 6).

Nel riscaldarsi i diversi corpi assorbono differenti quantità di calore; l'acqua ha la capacità calorifica (o *calore specifico*) maggiore di tutte le sostanze liquide e solide nelle ordinarie condizioni, mentre il ghiaccio ha un calore specifico metà di quello dell'acqua. Come unità di calore si prende la quantità di calore necessaria per riscaldare un chilogrammo d'acqua da 0° a + 1°, e questa vien chiamata ***caloria.***

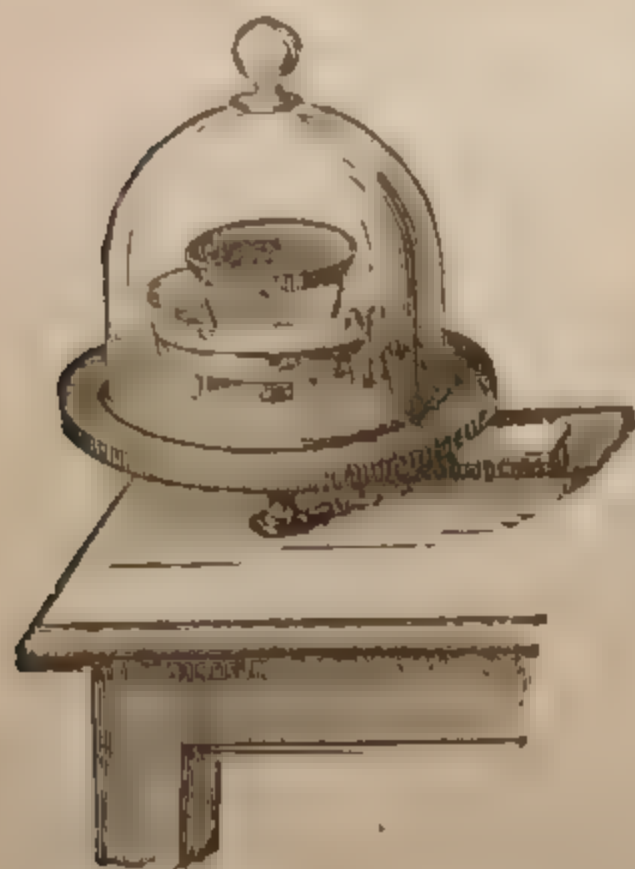
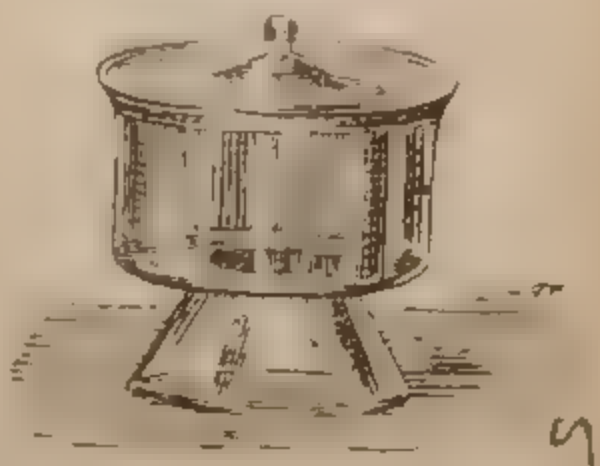
Nella solidificazione dei liquidi e nella liquefazione delle sostanze gassose si libera tanto calore, quanto poi è necessario per fondere o volatilizzare i solidi o i liquidi. Il calore di fusione del ghiaccio corrisponde a 79 calorie; che è quanto dire, che per fondere un chilogrammo di ghiaccio, occorre una quantità di calore eguale a quella che si richiede per riscaldare un chilogrammo di acqua da 0° a 79°.

Un volume di acqua a 100° dà 1696 vol. di vapore alla stessa temperatura. Un litro di vapore d'acqua a 100° e 760mm pesa gr. 0,590 e perciò la sua densità è = 0,6224 (aria = 1). Il calore di vaporizzazione dell'acqua a 100° è = 536,5 calorie.

Il vapor d'acqua accompagna tutti i gas che si sviluppano dai liquidi acquosi ed aumenta col crescere della temperatura, giacchè a 100° la *tensione* del vapor d'acqua ha un valore uguale ad una colonna di 760mm di mercurio (pressione atmosferica), ed allora il vapore può formarsi rapidamente ed in tutta la massa del liquido, che entra in ebollizione. La tensione diminuisce abbassando la temperatura, ma non diventa mai uguale a 0; e tra il limiti della temperatura ordinaria (10°-20°) varia da mm. 9,2 a mm. 17,4, ed anche a 0° e di mm. 4,6 tanto per l'acqua allo stato liquido come per il ghiaccio, che possono coesistere a questa temperatura (v. pag. 23).

I gas misti a vapor d'acqua si dicono *umidi*; per disseccarli bisogna farli passare per tubi pieni di sostanze che assorbono il vapore acquoso, quali sono il cloruro di calcio, l'acido solforico concentrato, l'anidride fosforica. Anche altre sostanze liquide e solide assorbono vapore acquoso dall'aria; quelle che posseggono in grado notevole questa proprietà diconsi ***igroscopiche*** e quelle che si disciolgono nell'acqua assorbita ***deliquescenti***; per averle e mantenerle secche, si tengono in campane o recipienti chiusi insieme ad acido solforico concentrato o a cloruro di calcio (figure 31 e 32). Questi recipienti diconsi *essicatori*, e sono spesso costruiti in modo che vi si possa fare il vuoto per mezzo della macchina pneumatica.

Fig. 31.

Fig. 32.

Il vapore d'acqua che esiste nell'atmosfera, si depone, a seconda della temperatura dominante in un luogo e delle altre condizioni climatologiche, in forma di pioggia, grandine, neve, brina o rugiada, o rimane sospeso allo stato di minute particelle liquide o di vescicole formando le nubi e la nebbia.

III. — Gli elementi chimici - L'ossigeno e l'idrogeno.

26. **Elementi chimici.** — Se prendiamo a studiare i due gas che entrano a far parte dell'acqua, l'ossigeno e l'idrogeno, e li cimentiamo nei modi più svariati per tentare di scomporli, riconosciamo ben tosto che essi resistono a tutte le prove; di guisa che, almeno coi mezzi che abbiamo a disposizione fino ad oggi, si debbono ritenere indecomponibili.

Se invece ci proviamo a cimentare molte delle sostanze che ci stanno intorno, presto ci accorgiamo che con i diversi mezzi di cui dispone l'analisi chimica possono risolversi negli elementi di cui sono formate, e che contengono in quantità fisse e ben determinate.

Così ad esempio del solfuro di ferro, che abbiamo imparato a preparare, si possono con mezzi chimici riottenere i suoi componenti o separare composti del ferro e dello zolfo che da quel corpo si ottengono più facilmente degli elementi stessi allo stato libero. Dall'ossido di mercurio può ottenersi per semplice riscaldamento la separazione dei suoi componenti (§ 17) e così di seguito.

Oltre l'ossigeno e l'idrogeno, si incontrano anche altre sostanze con proprietà costanti, che nessun espediente analitico, nè diversi insieme valgono a scomporre o a scindere in sostanze più semplici; e questo avviene in generale per le sostanze che provengono dalla scomposizione di altre; come i metalli, lo zolfo, lo iodio, ecc. che si ottengono facilmente da varie sostanze per azione del calore e altre che impareremo a conoscere. Queste sostanze fino ad ora *indecomposte*, sono

detti ***elementi chimici*** e sono essi appunto che combinandosi in vario numero fra loro e in proporzioni determinate danno origine alla immensa varietà di sostanze composte esistenti. Furono detti anche *corpi semplici*, ma meno propriamente; perchè se fino ad ora hanno resistito ad ogni mezzo di scomposizione non si può assicurare che siano realmente semplici, cioè costituiti ciascuno di una unica qualità di materia caratteristica per ognuno di essi. La storia ci ammaestra a procedere con prudenza nei giudizi; al principio del XIX° secolo si credevano indecomponibili la *calce*, la *potassa* e altre sostanze che nel 1808 Onofrio Davy, mercè la pila di Volta, riconobbe come composti di un metallo con l'ossigeno.

Il giusto concetto di ***elemento*** fu introdotto nella scienza da Lavoisier. Quando i filosofi antichi dicevano che il fuoco, l'aria, l'acqua, lo zolfo ed il mercurio erano elementi di tutti i corpi naturali, evidentemente si riferivano allo stato esteriore o fisico della materia piuttosto che alla intima sua costituzione.

Gli elementi chimici oggi conosciuti sono circa 80, alcuni dei quali di recente scoperti e poco bene studiati fin qui, a causa della loro rarità e delle difficoltà che si incontrano per ottenerli in conveniente stato di purezza. La maggior parte degli elementi chimici (60 all'incirca), dotati di bella lucentezza e buoni conduttori dal calore e della elettricità furono detti ***metalli***; gli altri che non hanno le proprietà fisiche e chimiche dei metalli, vennero designati col nome di ***metalloidi***. Dagli uni però *si passa insensibilmente agli altri* per mezzo di alcuni elementi, che sebbene fisicamente considerati abbiano i caratteri dei metalli come lo stagno, l'antimonio ed il cromo, pure per le loro attitudini chimiche somigliano piuttosto ai metalloidi, e sono da considerarsi come termini intermedî; giacchè in natura si procede per gradi, e la *classificazione* o *divisione suddetta è più o meno artificiale*, e fatta per comodo di studio.

27. **Simboli e formole chimiche.** — Si sogliono rappresentare gli elementi con le iniziali maiuscole del loro nome latino. Così l'idrogeno, che latinamente si dice *hydrogenium*, si rappresenta semplicemente con H, l'ossigeno *(oxygenium)* con O, l'azoto (*nitrogenium*) con N. Quando diversi elementi hanno nel nome latino la stessa iniziale allora si unisce un'altra lettera, che si scrive a lato della prima in carattere minuscolo; così Hg rappresenta il mercurio (*hydrargirium*), Na rappresenta il sodio (*natrium*), Ni il nichelio, e via dicendo. Queste iniziali si chiamano ***simboli chimici***. Fu Berzelius, che ebbe l'idea di rappresentare gli elementi chimici con lettere; ottima convenzione che è rimasta nella scienza, prestandosi ugualmente bene a tutte le teorie fino ad ora accolte nelle scuole.

I simboli non rappresentano soltanto il nome degli elementi, ma anche le quantità in cui questi elementi si combinano. Così O rappresenta 16 p. in peso di ossigeno; S, 32 p. di zolfo; Fe, 56 p. di ferro.

Diamo intanto l'elenco degli elementi meglio noti fino ad oggi nella tavola a pag. 46 ed a lato di ogni elemento segnamo il relativo peso atomico riservandoci di parlare in un capitolo seguente dei criteri che

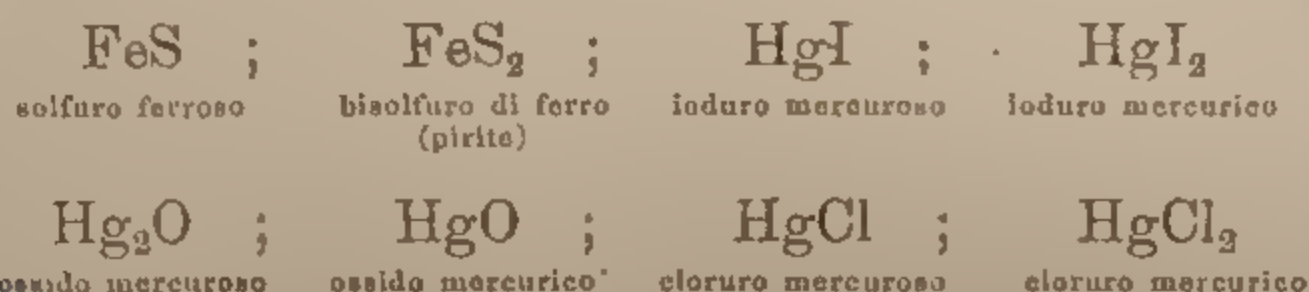
Nomi degli elementi	Simbolo	Peso atomico O = 16	Nomi degli elementi	Simbolo	Peso atomico O = 16
Alluminio	Al	27.1	Mercurio	Hg	200.6
Antimonio (stibium)	Sb	120.2	Molibdeno	Mo	96.0
Argento	Ag	107.88	Neo	Ne	20.2
Argo	A	39.88	Neodimo	Nd	144.3
Arsenico	As	74.96	Nichelio	Ni	58.68
Azoto (o Nitrogeno)	N (o Az)	14.01	Nito (em. d. Radio)	Nt	222.4
Bario	Ba	137.37	Olmio	Ho	163.5
Berillio (o Glucinio)	Be (o Gl)	9.1	Oro	Au	197.2
Bismuto	Bi	208.0	Osmio	Os	190.9
Boro	B	11.00	Ossigeno	O	16.0
Bromo	Br	79.92	Palladio	Pd	106.7
Cadmio	Cd	112.40	Piombo	Pb	207.20
Calcio	Ca	40.07	Platino	Pt	195.2
Carbonio	C	12.00	Potassio (kalium)	K	39.10
Cerio	Ce	140.25	Praseodimo	Pr	140.9
Cesio	Cs	132.81	Radio	Ra	226.4
Cloro	Cl (o Ch)	35.46	Rame (cuprum)	Cu	63.57
Cobalto	Co	58.97	Rodio	Rh	102.9
Columbio (o Niobio)	Cb (o Nb)	93.1	Rubidio	Rb	85.45
Cripto	Kr	82.92	Rutenio	Ru	101.7
Cromo	Cr	52.0	Samario	Sa	150.4
Disprosio	Dy	162.5	Scandio	Sc	44.1
Elio	He	4.00	Selenio	Se	79.2
Erbio	Er	167.7	Silicio	Si	28.3
Europio	Eu	152.0	Sodio (natrium)	Na	23.00
Ferro	Fe	55.84	Stagno	Sn	118.7
Fluoro	F	19.0	Stronzio	Sr	87.63
Fosforo	P	31.04	Tallio	Tl	204.0
Gadolinio	Gd	157.30	Tantalio	Ta	181.5
Gallio	Ga	69.9	Tellurio	Te	127.5
Germanio	Ge	72.5	Terbio	Tb	159.2
Idrogeno	H	1.008	Titanio	Ti	48.1
Indio	In	114.8	Torio	Th	232.4
Iodio (o Jodio)	I	126.92	Tullio	Tu	168.5
Iridio	Ir	193.10	Tungsteno (o Wolframio)	W	184.0
Ittrio	Y	89.0	Uranio	U	238.2
Itterbio	Yb	173.5	Vanadio	Va	51.0
Lantanio	La	139.0	Xeno	X	130.2
Litio	Li	6.94	Zinco	Zn	65.37
Lutezio	Lu	175.0	Zirconio	Zr	91.76
Magnesio	Mg	24.32	Zolfo (o Solfo)	S	32.07
Manganese	Mn	54.93			

guidano in questa determinazione. Si noti fin d'ora lo stretto rapporto fra questi pesi atomici ed il *peso di combinazione* indicato al § 20.

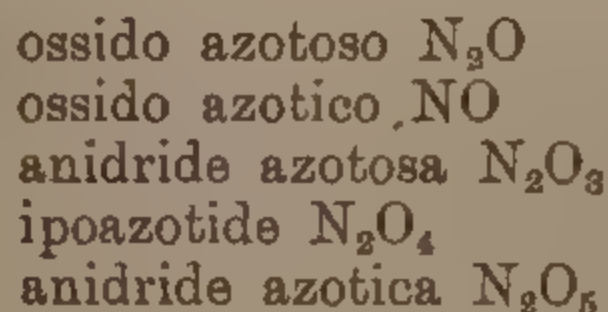
Riunendo i simboli chimici si ottengono le ***formole chimiche***. Così la formola del solfuro di ferro è FeS, perchè contiene 32 parti di zolfo e 56 di ferro, ossia pesi proporzionali dei due elementi.

La formola dell'acqua è H_2O e con essa intendiamo rappresentare che è formata da due atomi di idrogeno combinati ad un atomo di ossigeno in conformità al modo col quale se ne ottiene la sintesi.

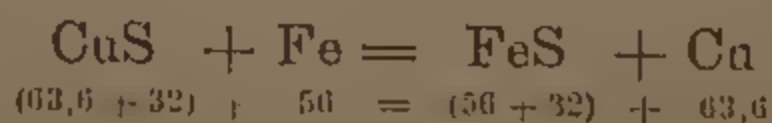
Le formole dei principali composti indicati al § 19 a proposito della legge delle proporzioni multiple sono così rappresentate:

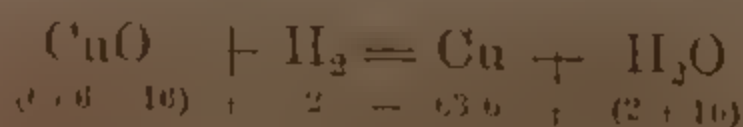
FeS ;	FeS_2 ;	HgI ;	HgI_2
solfuro ferroso	bisolfuro di ferro (pirite)	ioduro mercuroso	ioduro mercurico
Hg_2O ;	HgO ;	$HgCl$;	$HgCl_2$
ossido mercuroso	ossido mercurico	cloruro mercuroso	cloruro mercurico

e tale modo di rappresentazione è conforme alla loro composizione.

Così i cinque ossidi di azoto ricordati ai §§ 19 e 22 hanno la formola:

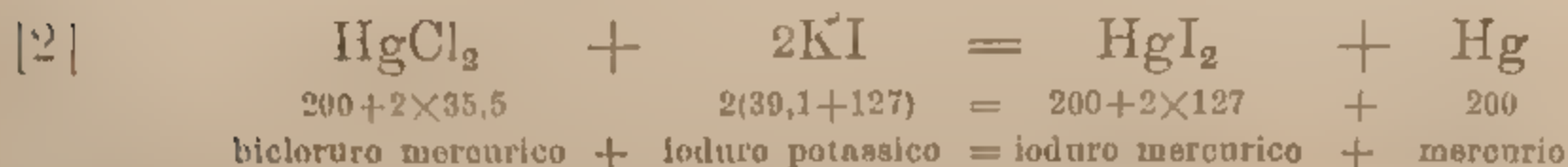
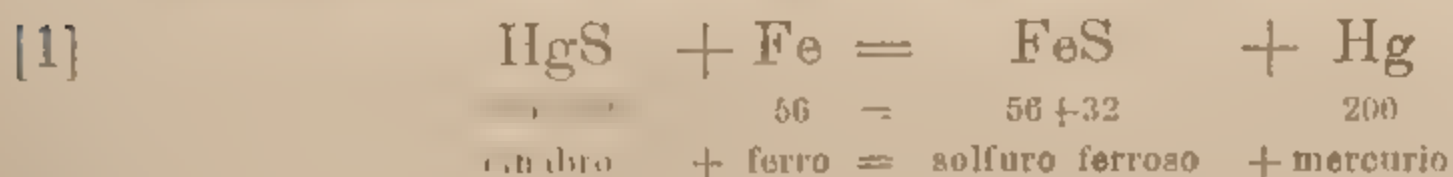
ossido azotoso N_2O
ossido azotico NO
anidride azotosa N_2O_3
ipoazotide N_2O_4
anidride azotica N_2O_5

che esprime il numero di atomi di azoto ed ossigeno formanti la rispettiva molecola. Quanto ai criterî che servono a determinare con sicurezza la costituzione delle molecole saranno da noi indicati in seguito.

28. **Equazioni chimiche.** — I simboli e le formole opportunamente riuniti, servono per rappresentare graficamente con molta semplicità le reazioni chimiche che avvengono fra due o più sostanze. Per es.: quando con zolfo e ferro si forma solfuro di ferro, si esprime la reazione così: $S + Fe = FeS$; che è quanto dire 32 parti di zolfo e 56 di ferro dànno luogo a 88 p. di solfuro di ferro. Del pari, quando nel solfuro di rame il ferro libera il rame, come avviene in un antico processo metallurgico, si esprime la reazione con la equazione che segue:

$$\underset{(63,6\,+\,32)}{CuS} + \underset{56}{Fe} = \underset{(56\,+\,32)}{FeS} + \underset{63,6}{Cu}$$

la quale dimostra, che dopo il fenomeno, il rame che si ha libero sta al ferro che si è unito allo zolfo, nella proporzione di 63,6 del primo metallo a 56 del secondo. Così allorquando l'ossido di rame è ridotto dall'idrogeno che forma con esso acqua, lasciando libero il rame, questa reazione chimica può rappresentarsi coll'equazione:

$$\underset{(63,6\,+\,16)}{CuO} + \underset{2}{H_2} = \underset{63,6}{Cu} + \underset{(2\,+\,16)}{H_2O}$$

Parimenti le reazioni chimiche che avvengono fra cinabro e ferro e fra bicloruro di mercurio e ioduro potassico, che abbiamo rappresentate a pag. 28 con schemi formati da parole, possono essere assai più semplicemente espresse colle seguenti equazioni

$$[1] \qquad \underset{\text{cinabro}}{\underset{[illegible]}{HgS}} + \underset{\text{ferro}}{\underset{56}{Fe}} = \underset{\text{solfuro ferroso}}{\underset{56+32}{FeS}} + \underset{\text{mercurio}}{\underset{200}{Hg}}$$

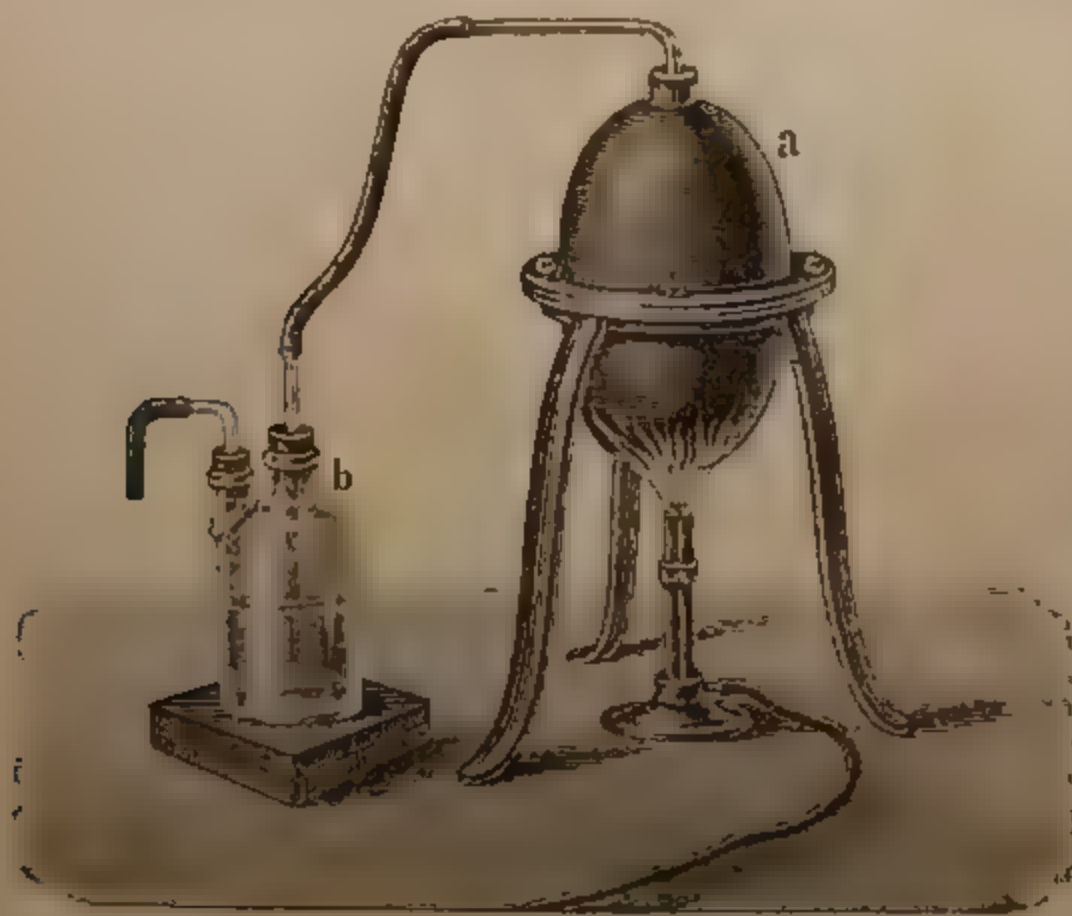
$$[2] \qquad \underset{\text{bicloruro mercurico}}{\underset{200+2\times35,5}{HgCl_2}} + \underset{\text{ioduro potassico}}{\underset{2(39,1+127)}{2KI}} = \underset{\text{ioduro mercurico}}{\underset{200+2\times127}{HgI_2}} + \underset{\text{mercurio}}{\underset{200}{Hg}}$$

Vedremo in seguito che ogni reazione ben studiata si può rappresentare con una ***equazione chimica***. [1]

Prima di procedere oltre impariamo a conoscere più da vicino gli elementi di cui abbiamo veduto essere formata l'acqua, nonchè alcuni altri molto comuni, riserbandoci di riparlare di questi più diffusamente a luogo opportuno.

Fig. 33.

29. Ossigeno. — L'ossigeno è l'elemento più diffuso alla superficie della terra, perchè oltre che nell'acqua, nella proporzione che vedemmo, lo troveremo far parte dell'aria e della maggior parte dei corpi organici e minerali.

Si può ottenerlo nei laboratori dall'ossido di mercurio come fu insegnato da Priestley e da Lavoisier; ma si preferisce adoperare altre sostanze che perdendo l'ossigeno lascino indietro un residuo fisso al calore, ossia non facilmente volatile come è il mercurio.

Comunemente nelle preparazioni di piccole quantità di ossigeno si ricorre ad alcuni sali, in specie ad uno che più tardi impareremo meglio a conoscere, chiamato *clorato potassico*. Questo si introduce in una storta di ferro (fig. 33) o di vetro (fig. 34) misto ad $^1/_5$ del pro-

[1] Fino da questo punto, si possono per esercizio, far rappresentare in tal modo agli studenti tutte le combinazioni chimiche di cui abbiamo tenuta parola, e a questo scopo in fondo al capitolo sono aggiunti alcuni esercizi che possono servire di esempio per farne altri, affine di prender pratica nell'uso delle formole, e intendere realmente il servizio che possono rendere. In questi esercizi talora i pesi atomici sono solo approssimati; così Br = 80 anzichè 79,92; I = 127 anzichè 126,92 per rendere più semplici i calcoli.

prio peso, di biossido di manganese [1], o di rame, fino a riempirla per un terzo. Il gas che esce dalla storta si fa passare in una bottiglia *b* (fig. 31) contenente soda o potassa caustica e si raccoglie in appositi gassometri, come quello rappresentato nella figura 35, *g*, od in recipienti capovolti sull'acqua.

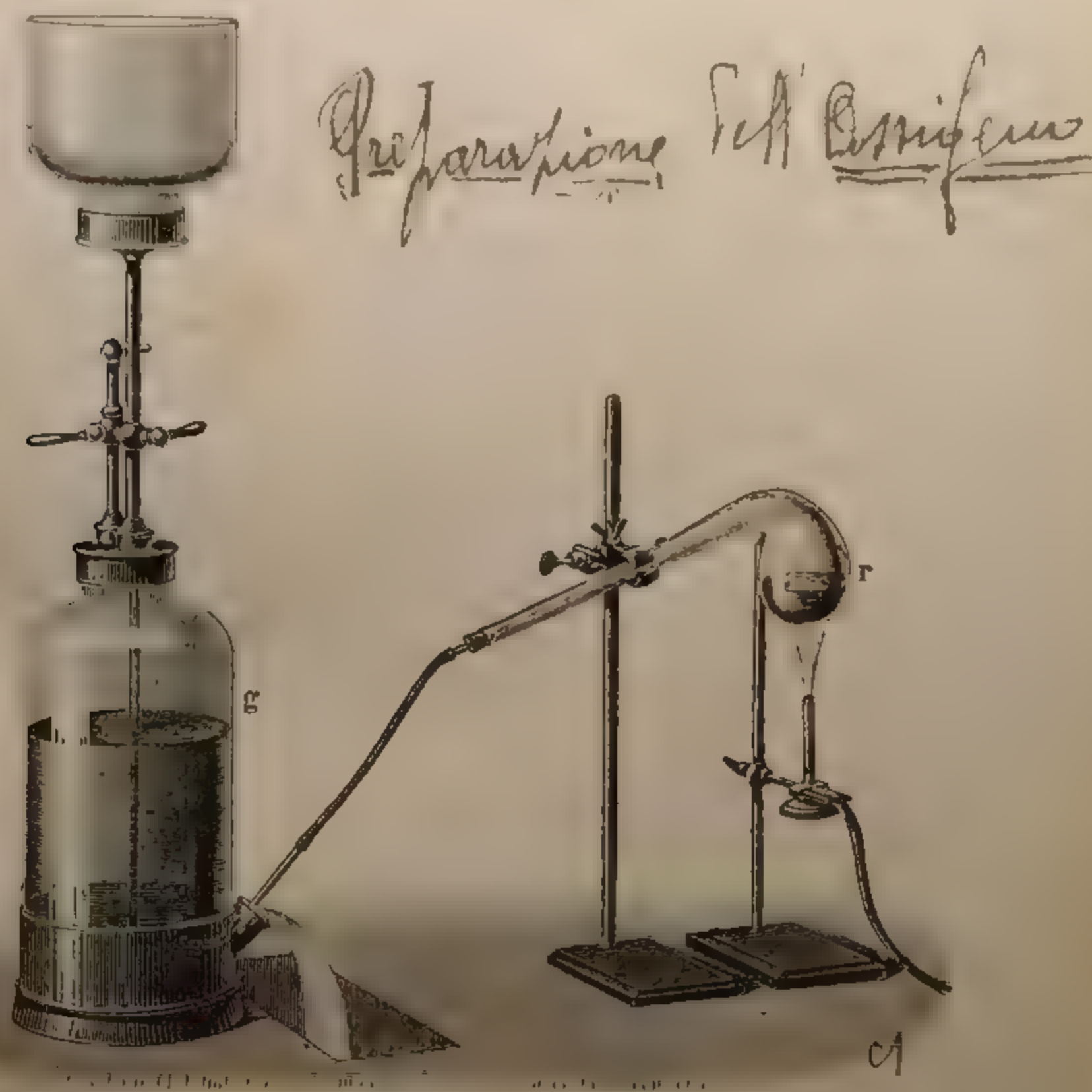
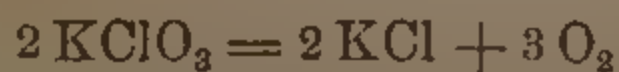



Fig. 34.

L'aggiunta del biossido di manganese al clorato potassico accelera la decomposizione di questa sostanza, che avviene secondo l'equazione:

$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2$$

e la rende effettuabile a temperatura molto più bassa di quella che sarebbe necessaria per decomporre il clorato da solo. Le sostanze che accelerano (o ritardano, ciò che avviene più raramente) l'andamento di una reazione chimica senza prendervi parte diretta si dicono ***catalizzatori***.

---

[1] Un ottimo miscuglio per ottenere uno sviluppo regolare di ossigeno si ha con 12 p. di clorato potassico, 6 p. di sal comune e 1 p. di biossido di manganese.

Si può fare osservare l'azione catalizzatrice del biossido di manganese scaldando in un palloncino di vetro del clorato potassico fino a che cominci un lento svolgimento di ossigeno; gettandovi allora un poco di biossido di manganese lo sviluppo si fa rapidissimo e la reazione si completa in pochi minuti.

Il *permanganato potassico*, se fosse un sale meno costoso, sarebbe da preferirsi al clorato, perchè fornisce ossigeno purissimo; mentre quello ottenuto dal clorato contiene cloro, che a mala pena si può togliere facendolo passare per una soluzione di potassa caustica.

In grande, si prepara anche (processo Brin) scaldando l'*ossido di bario*, che ha la proprietà di assorbire dall'aria a 550° una quantità di ossigeno uguale a quella che già contiene, per formare un *biossido* secondo la legge delle proporzioni multiple. Questo biossido scaldato al calor rosso vivo (700°), si decompone di nuovo in ossido di bario ed ossigeno, che viene raccolto opportunamente e compresso in forti recipienti cilindrici d'acciaio. L'ossigeno in tal guisa preparato è affatto esente da composti di cloro, e adattatissimo per usi clinici e chimici.

Anche per mezzo della decomposizione dell'acqua eseguita colla corrente elettrica si preparano grandi quantità di ossigeno purissimo. (Processi Garutti, Schmidt Oerlikon, ecc.). Diremo poi a proposito dell'aria liquida, come possa ottenersi col processo Linde dall'aria atmosferica l'ossigeno quasi privo di azoto e a prezzo molto minore che con gli altri mezzi indicati.

Usi ed applicazioni. — L'ossigeno si pone in commercio in forti cilindri di acciaio, compreso a 120-130 atmosfere e serve in genere a render più attive le combustioni. La fiamma di ossigeno e idrogeno, ed ossigeno ed acetilene (v. oltre) ha numerose applicazioni industriali, e l'ossigeno puro oltre che per attivare la respirazione nei malati, serve anche per purificare lo spirito, per ossidare gli olii, e per imbiancamento. Costa ora da L. 1,50 a L. 3 al m. c. secondo la purezza. Produzione italiana nel 1911; m. c. 377426 per il valore di oltre 1 milione di lire; nel 1915 q.li 8732 per L. 916400. Prima della guerra si sperava che i grandi impianti avrebbero potuto cederlo a pochi centesimi per m. c., estendendone di molto le interessanti applicazioni.

Proprietà dell'ossigeno. — L'ossigeno è insipido, senza odore e senza colore. È un poco più pesante dell'aria essendo la sua densità 1,1052; ossia un litro di ossigeno secco e puro a 0° e 760^{mm} pesa gr. 1,4295. Fino al 1877 era ritenuto gas permanente; poichè si era sempre tentato invano di liquefarlo al disopra della sua *temperatura critica* che è — 118°; ma R. Pictet a Ginevra e Cailletet in Francia sottoponendolo a forti pressioni e a bassa temperatura riuscirono a farlo cambiare di stato. A — 118°, e a 50 atmosfere di pressione diventa infatti un liquido del peso specifico di 1,124, che bolle a — 180° a 760^{mm} di pressione. È poco solubile nell'acqua; un litro ne scioglie c.c. 48 a 0° e c.c. 28 a 20°. È assai più solubile nell'alcol, di cui un litro ne scioglie 280 c.c.

L'ossigeno è l'agente che rende possibile tutte le ordinarie combustioni che si effettuano nella nostra atmosfera; ed è necessario alla vita di quasi tutti gli esseri che si trovano sulla terra. Infatti se l'aria non contenesse ossigeno non potrebbe alimentare nè la respirazione nè la combustione; e contenendone anche poco meno di 23 % in peso, quei due importanti fenomeni non procedono con la consueta attività.

L'ossigeno si può combinare direttamente con moltissimi elementi chimici, e per questa ragione entra a far parte di molti composti; un tale fenomeno si chiama ***ossidazione***. L'energia, colla quale avviene questa combinazione, spesse volte è tale da dar luogo a un

notevole sviluppo di calore e di luce, da produrre insomma una combustione; e questa energia si manifesta più attivamente quando la combinazione avviene nell'ossigeno puro. Un lume semispento, od un fuscello con una punta ignescente si riaccendono e ardono nell'ossigeno con viva fiamma; così mentre lo zolfo arde nell'aria lentamente, in un recipiente contenente ossigeno arde vivacemente (vedi fig. 35) e svolge tanto calore da comunicare talvolta la combustione al ferro stesso che sostiene il piccolo recipiente con lo zolfo. Il ferro infatti che all'aria arruginisce lentamente, introdotto caldo nell'ossigeno si arroventa ossidandosi prontamente. Mettendo in una boccia contenente ossigeno puro un filo di ferro con un pezzetto di esca ignescente all'estremità, il filo di ferro prende fuoco e brucia con viva

Fig. 35.

Fig. 36.

fiamma proiettando pezzetti di ossido di ferro fuso (v. fig. 36). Come il ferro si comportano lo zinco, il fosforo ed altri elementi chimici. I composti che risultano da queste combustioni nell'ossigeno diconsi in genere ***ossidi***.

Il fenomeno di ossidazione si identifica perciò in molti casi con quello di ***combustione***, se non che combustione dicesi qualunque combinazione che si verifichi con appariscente sviluppo di calore e di luce, mentre la voce *ossidazione* si riferisce alla unione chimica dell'ossigeno con gli elementi, anche senza tali fenomeni.

30. **Ozono.** — Allorchè si fanno esperienze di elettricità ad alta tensione frequentemente accade di sentire un odore particolare che si sente del pari quando si ossida lentamente il fosforo. Sottoponendo infatti l'ossigeno alla azione di scariche o di scintille elettriche, esso assume un tale odore, e ciò avviene perchè si converte in una sostanza che fu chiamata *ozono*. Si può ottenere ozono anche ossidando il fosforo umido in corrente d'aria, e misto a quantità maggiori o minori di ossigeno anche da molte altre reazioni chimiche (elettrolisi dell'acqua, azione dell'acido solforico sul permanganato potassico, ecc.). Per ottenere quantità maggiori di ozono si può adoperare il tubo di Schönbein

(fig. 37), formato da un cilindro di vetro con armatura interna di stagnola (*b*, *c*), circondato da un tubo più largo coperto pure di stagnola all'esterno (*a*). Le due armature (*a* e *b c*) si mettono in comunicazione

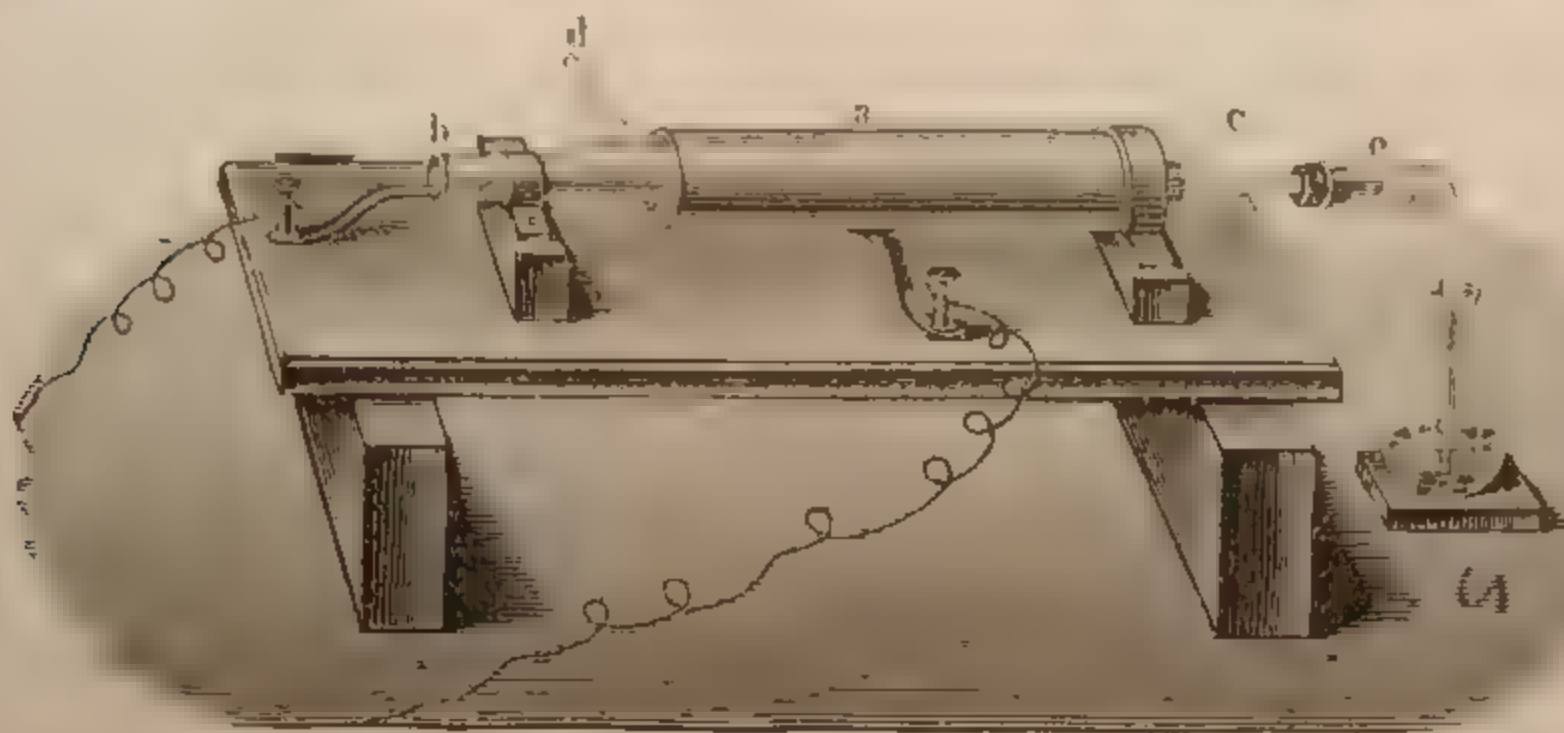



Fig. 37.

con un rocchetto di Ruhmkorff; poi fra i due tubi di vetro si fa passare una lenta corrente di ossigeno secco, che si converte parzialmente in ozono.

La figura 38 rappresenta tutto il dispositivo che deve darsi all'apparecchio. L'ossigeno contenuto nel gassometro C si dissecca nella bottiglia di lavaggio *b* contenente acido solforico e passa nel tubo

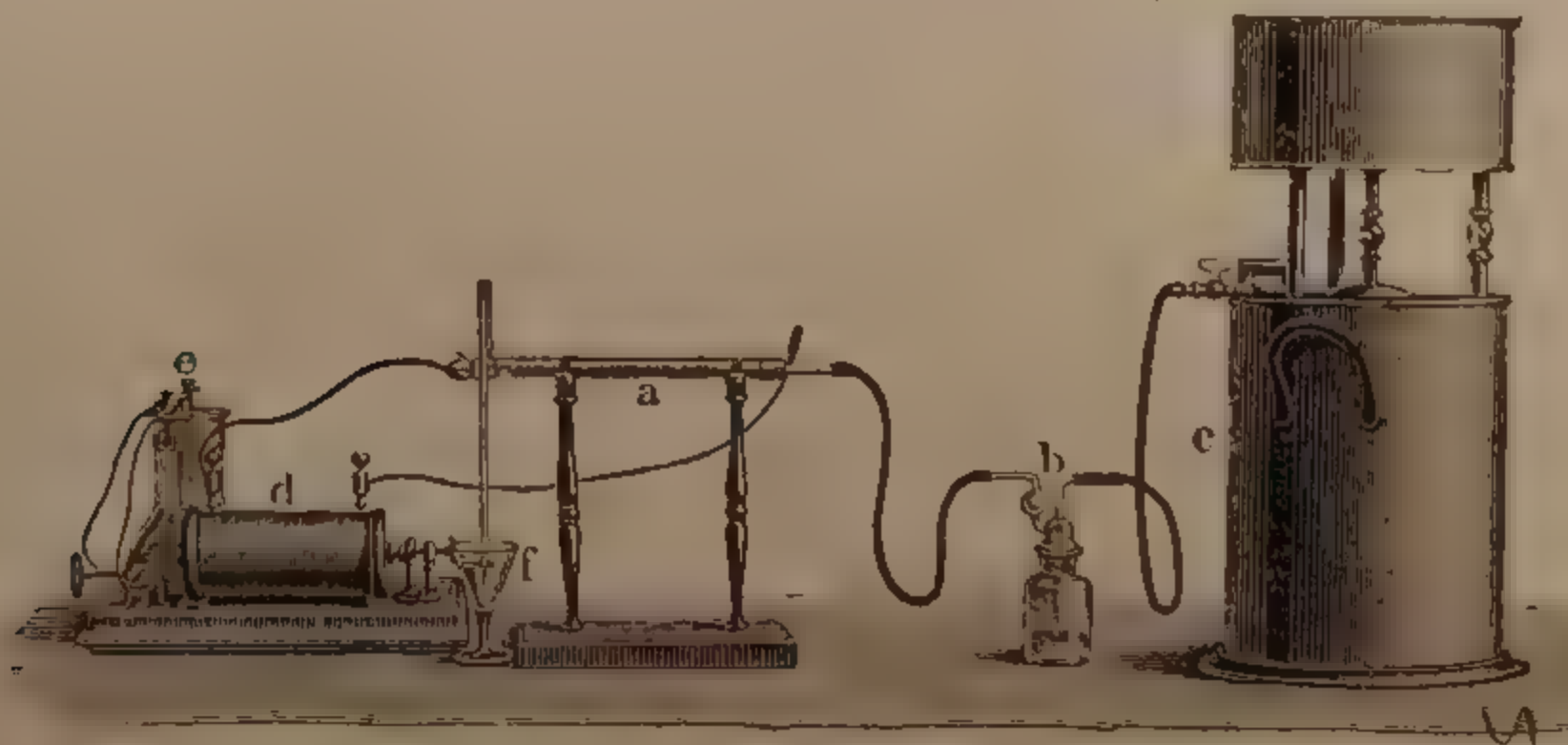



Fig. 38.

di Schönbein *a* dove la scarica del rocchetto di Ruhmkorff *d* lo trasforma in ozono. Al tubo con armature metalliche può con vantaggio sostituirsi l'ozonogeno di Berthelot in cui l'ossigeno passa fra due strati di acido solforico separati da pareti di vetro e posti in comunicazione con le due estremità del rocchetto di Ruhmkorff (fig. 39). Se l'ozono così formatosi si fa passare attraverso una soluzione di *ioduro potassico* e salda d'amido incolore, il liquido si colora pronta-

mente in violetto perchè l'iodio posto in libertà dall'ozono dà appunto tale colorazione in presenza d'amido:

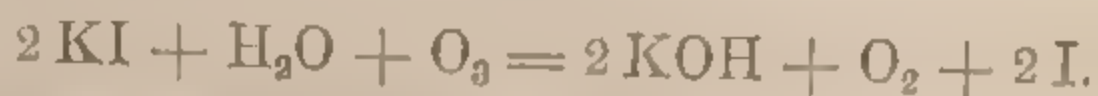
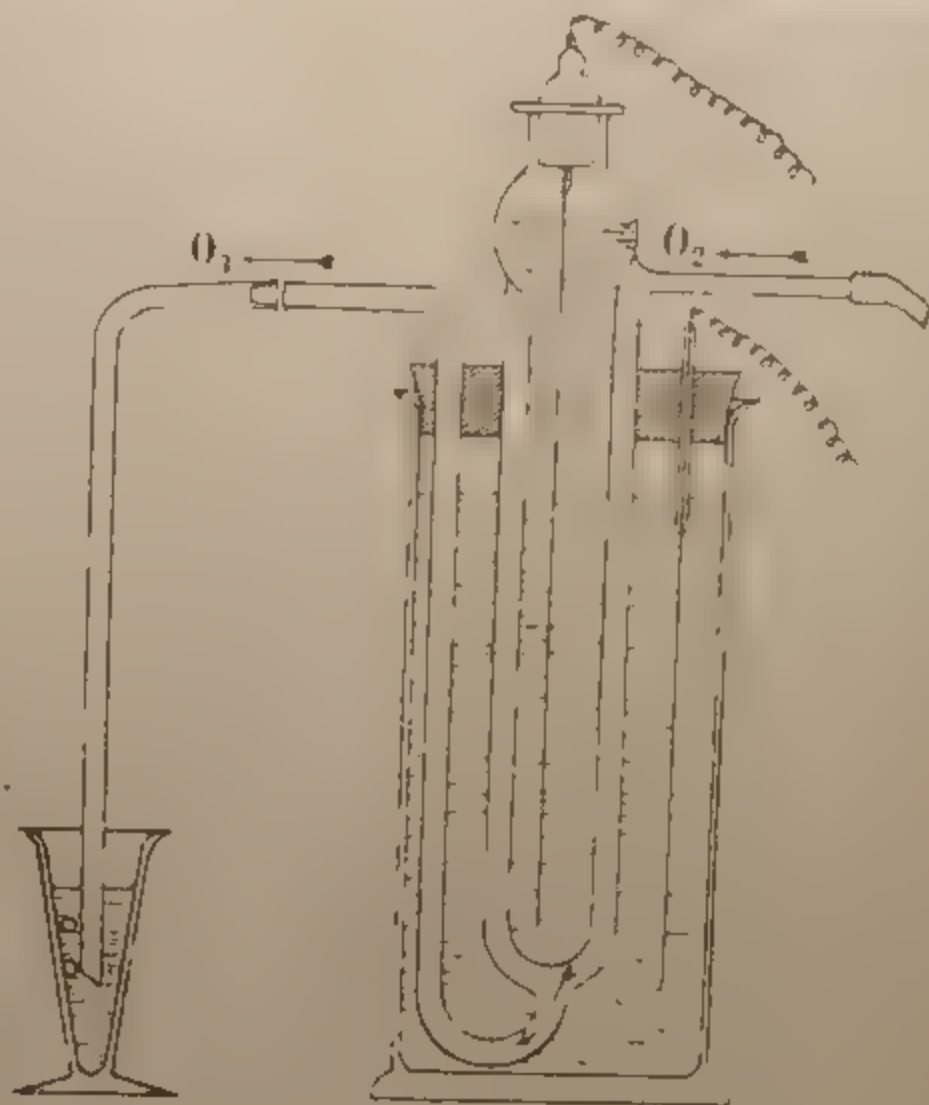
$$2\,KI + H_2O + O_3 = 2\,KOH + O_2 + 2\,I.$$

Schonbein scopritore dell'ozono (1840) ha verificato che in molti fenomeni di ossidazione si ha produzione di ozono; talchè sembra che quando una sostanza si ossida, renda attivo e converta in ***ozono*** dell'ossigeno, parte del quale è assorbito per formare ossido, parte rimane nell'aria. Nell'aria atmosferica vi è quindi talora una piccola quantità di ozono, ed alla presenza di questo si assegna oggi molta importanza.

Fig. 39.

Nell'aria si riconosce e se ne apprezza in certo modo la quantità mediante carte imbevute di colla d'amido e di ioduro potassico. Anche in questo caso l'ozono scompone l'ioduro, e l'iodio che si libera, colora l'amido in azzurro.

L'ossigeno nel trasformarsi in ozono diminuisce di volume; la qual cosa si spiega ammettendo che la molecola dell'ozono risulti dall'aggruppamento di 3 atomi, mentre quella dell'ossigeno è formata da due:

Questa seconda forma di equilibrio molecolare meno stabile ci spiega la maggiore attività dell'ozono, che tende a trasformarsi in ossigeno (più stabile) lasciando libero il terzo atomo allo *stato nascente* (v. pag. 27, § 16). Questo modo di vedere è confortato da molti fatti come vedremo in seguito.

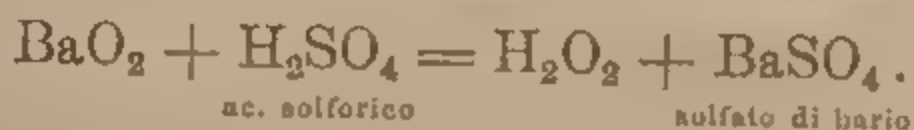
L'ozono ha proprietà ossidanti più energiche dell'ossigeno puro, tanto da agire sopra sostanze che si ossidano con molta difficoltà a temperatura ordinaria, come l'argento, il piombo, i colori vegetali; alcuni liquidi infiammabili si accendono a contatto dell'ozono. Può chiamarsi anche ossigeno attivo.

L'ozono ottenuto coi diversi mezzi indicati e con altri ancora, non è però mai puro. Comprimendo e raffreddando fortemente la miscela di ossigeno ed ozono, si può ottenere quest'ultimo sotto forma di un liquido azzurro, che alla pressione ordinaria bolle a — 119° e che perciò si libera facilmente per distillazione frazionata dall'ossigeno, che è molto più volatile.

L'ossigeno e l'ozono ci dànno l'esempio di un elemento che può presentarsi in due aspetti diversi con proprietà fisiche e chimiche assai differenti. Vedremo che ciò accade anche per altre sostanze, e i diversi stati in cui queste ci si presentano diconsi ***stati allotropici*** mentre alla proprietà indicata si dà il nome di ***allotropia.***

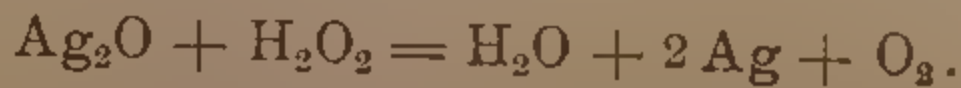
L'ozono ha proprietà antisettiche assai energiche ed è stato in questi ultimi tempi applicato alla *sterilizzazione delle acque potabili.*

31. **Acqua ossigenata.** Facendo agire l'acido solforico, sopra alcuni biossidi metallici, per es. sul biossido di bario, si ottiene un liquido formato dagli stessi elementi dell'acqua, ma che sottoposto all'analisi, dimostra non contenerli nelle medesime proporzioni. Esso contiene una quantità di ossigeno doppia di quella che trovasi nell'acqua, e si rappresenta con la formola H_2O_2; si chiama acqua ossigenata, e si forma secondo la equazione seguente:

$$BaO_2 + \underset{\text{ac. solforico}}{H_2SO_4} = H_2O_2 + \underset{\text{solfato di bario}}{BaSO_4}.$$

Da questa reazione però si ottiene una soluzione diluita di acqua ossigenata. Eliminato colla filtrazione il solfato di bario, che è insolubile, si ottiene H_2O_2 pura per mezzo dell'evaporazione nel vuoto, essendo questo composto in tali condizioni meno volatile dell'acqua.

L'acqua ossigenata pura è un liquido senza colore, di odore pungente, la cui densità è $= 1,46$ e congela a -2^0; essa è instabile, scomponendosi in ossigeno e acqua; ciò avviene assai lentamente a temperatura ordinaria, molto più rapidamente per riscaldamento o per l'aggiunta di un poco di biossido di manganese o di platino finamente suddiviso, e specialmente in presenza di sostanze alcaline.

Qualche volta anzichè come ossidante si comporta come riducente; così dall'ossido di argento e di piombo, sottrae ossigeno e ripristina il metallo

$$Ag_2O + H_2O_2 = H_2O + 2\,Ag + O_2.$$

Per spiegare questa reazione, una volta riconosciuta la tendenza dell'acqua ossigenata a liberare ossigeno, bisogna immaginare che gli atomi di questo elemento abbiano fra loro una certa affinità, e che quando svolgonsi dai composti, non potendo stare isolati, si uniscano volentieri ad un altro atomo di ossigeno anche a costo di toglierlo dalla molecola di un altro composto, per formare ciò che si chiama una molecola di ossigeno, composta, come dicemmo, di due atomi.

Così col permanganato potassico ($KMnO_4$) in soluzione acida, si svolge ossigeno tanto dal permanganato come dall'acqua ossigenata; e siccome il permanganato potassico è intensamente colorato, mentre i composti che si formano sono incolori, si trae profitto da questa reazione che spiegheremo più oltre (V. permanganato potassico) per determinare l'acqua ossigenata contenuta nel prodotto industriale.

Anche l'acqua ossigenata colora in azzurro la miscela di ioduro potassico e salda d'amido, scolora l'indaco ed i colori vegetali in genere, imbianca le fibre vegetali ed ha azione antisettica.

Usi e produzione. — Delle energiche proprietà ossidanti e decoloranti dell'acqua ossigenata e dell'ozono si approfitta in varia guisa nell'industria, per l'imbianchimento delle tele, dei tessuti, dell'avorio, per l'imbiancamento e la purificazione dell'amido, degli olii, per far schiarire il colore dei capelli ecc. Serve anche per pulire i quadri antichi anneriti, ridonando loro la primitiva freschezza perchè converte il solfuro di piombo PbS nero in solfato $PbSO_4$ che è bianco. La produzione dell'acqua ossigenata per le industrie è molto aumentata dovunque in questi ultimi anni e solo in Italia nel 1911 se ne prepararono 2260 tonn. (nel 1915 t. 554). Il prezzo della soluzione commerciale a 10-12 vol. è di circa L. 55 al quintale, è però molto maggiore quello delle soluzioni più concentrate e l'acqua ossigenata chimicamente pura costa fino a 60-80 lire al kg. Oggi si ottiene industrialmente acqua ossigenata distillando l'acido persolforico (v. questo).

32. **Idrogeno.** — Un elemento importantissimo e molto diffuso in natura è l'idrogeno. Esso non si trova libero nella nostra atmosfera, ma, come da tempo ha rivelato l'analisi spettrale, nella fotosfera del sole e di altri corpi celesti.

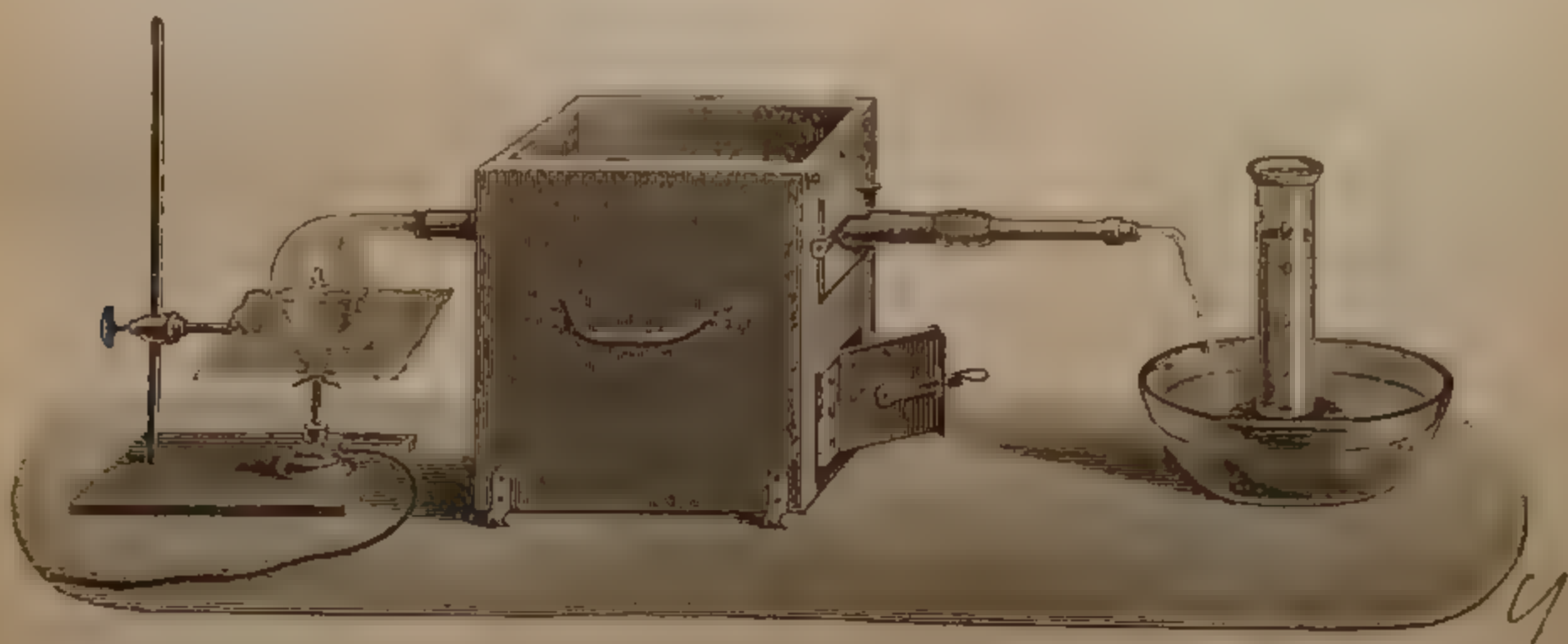



Fig. 40.

L'idrogeno esiste allo stato di combinazione nell'acqua, nell'ammoniaca, negli acidi e in molte sostanze organiche.

Paracelso nel XVI secolo lo chiamò aria imfiammabile: e venne designato nel 1781 come idrogeno da Cavendish, perchè bruciando genera acqua (da ὕδωρ = acqua e γεννάω = io genero).

Abbiamo già detto che facendo passare del vapore d'acqua sopra il ferro arroventato, mercè un apparato simile a quello rappresentato dalla figura 40, si può avere l'idrogeno. Il vapore d'acqua che esce dalla storta *a* si scompone passando entro la canna di ferro, mantenuta rovente da un fornello a carbone, e dà origine a ossido di ferro e idrogeno, che si può raccogliere in una campanella capovolta in un bagno d'acqua od in un gassometro. Possiamo ora dare l'equazione di questa reazione che è la seguente:

$$4\,H_2O + 3\,Fe = Fe_3O_4 + 4\,H_2.$$

Si può ottenere anche scomponendo l'acqua con sodio, che in pezzetti si introduce sotto una campana piena d'acqua e capovolta in un bagno pneumatico. Per tenere sott'acqua al disotto della cam-

pana *a* i pezzettini di sodio, è conveniente usare una reticella metallica munita di un manico di filo di ferro (fig. 41). L'idrogeno che si libera riempie la campana in pochi minuti. Il fenomeno si può esprimere secondo la equazione:

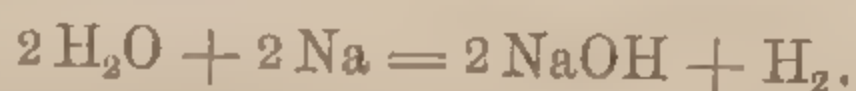
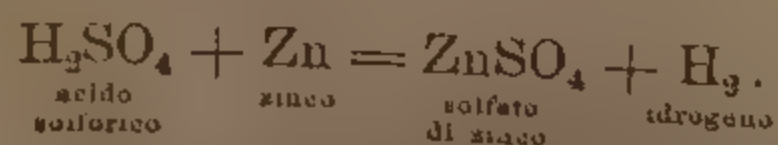
$$2\,H_2O + 2\,Na = 2\,NaOH + H_2.$$

L'idrogeno si prepara più comunemente per azione dell'acido solforico diluito sullo zinco, entro l'apparecchio di Kipp, rappresentato dalla figura 42.

Fig. 41.

Questo è formato da tre palloni sferici di cui il superiore, fornito di un prolungamento che chiude a smeriglio l'apertura della seconda sfera e scende fino alla parte inferiore. Versando l'acido dall'apertura superiore questo riempie la parte inferiore e, se il rubinetto è aperto, sale a contatto dello zinco posto nella sfera centrale. Chiudendo il rubinetto il gas svoltosi ricaccia l'acido ad un livello più basso dello zinco e lo sviluppo si arresta automaticamente. Il gas che si svolge si può raccogliere entro una campanella o una bottiglia piena d'acqua capovolta in una vaschetta idropneumatica.

Fig. 42.

La reazione che avviene è la seguente:

$$\underset{\text{acido solforico}}{H_2SO_4} + \underset{\text{zinco}}{Zn} = \underset{\text{solfato di zinco}}{ZnSO_4} + \underset{\text{idrogeno}}{H_2}.$$

Lo zinco entra nella molecola dell'acido a sostituire l'idrogeno che così si libera.

Proprietà fisiche. — L'idrogeno è un gas senza colore, senza odore e senza sapore; la sua temperatura critica è — 240°, ma ap-

profittando dell'abbassamento di temperatura che producono i gas nell'espandersi, il Pictet (1878) raffreddando l'idrogeno, compresso a 550 atmosfere a — 140°, ed aprendo il rubinetto del recipiente ove era contenuto, riuscì a farlo liquefare e potè osservarlo condensato in un liquido azzurrognolo. Oggi più facilmente si può liquefare l'idrogeno raffreddandolo per mezzo dell'aria liquida bollente in un ambiente rarefatto.

J. Dewar è riuscito ad ottenere l'idrogeno solido approfittando dell'enorme abbassamento di temperatura prodotto dall'ebollizione dell'idrogeno liquido stesso, a pressione ridotta. L'apparecchio adoperato consta sostanzialmente di un pallone pieno di idrogeno puro e secco, munito di due tubi, uno piegato ad angolo retto e chiuso all'estremità, l'altro aperto in modo da costituire un manometro quando si faccia pescare nel mercurio. Immergendo il tubo piegato ad angolo retto in un recipiente contenente idrogeno liquefatto, che bolle sotto pressione ridotta (a causa dell'aspirazione fatta da una potente pompa pneumatica) si vede l'idrogeno dapprima liquefarsi, poi solidificarsi nel tubo di vetro.

L'idrogeno liquido è quasi incoloro, bolle a — 252°,5; quando si solidifica forma una massa schiumosa e bianca, che a più bassa temperatura prende l'aspetto di un ghiaccio trasparente. La solidificazione dell'idrogeno avviene a 16°-17° dallo zero assoluto, ovvero a — 256°-257° del termometro centigrado.

L'idrogeno è quasi insolubile nell'acqua: 100 volumi ne sciolgono a 10° appena 1,9 vol. È il gas più leggero che si conosca: il suo peso specifico confrontato con l'aria presa per unità è 0,06948; pesa cioè 14,4 volte meno dell'aria. Un litro di idrogeno a 0° e 760^{mm} di pressione pesa gr. 0,08987. Per questa sua leggerezza i chimici hanno preso l'idrogeno come unità dei pesi atomici di tutti gli altri elementi.

Pesando tanto meno dell'aria l'idrogeno sale alla parte superiore dei recipienti e si può travasare ponendo il recipiente di idrogeno al disotto, eppoi voltandone la bocca all'insù; l'idrogeno sale nel vaso superiore, spostandone l'aria. L'idrogeno penetra e traversa meglio di ogni altro gas i corpi porosi (pag. 13); quindi deve conservarsi in recipienti affatto impermeabili.

L'idrogeno si distingue dagli altri gas, per la proprietà che ha di bruciare a contatto dell'aria, quando è puro, con fiamma pallida e azzurrognola, ma caldissima, producendo acqua: se non è puro la fiamma può essere giallognola, rossastra, o altrimenti colorata.

Avvicinando un lume acceso ad un misto di aria e di idrogeno avviene un'esplosione, per la istantanea combinazione che ha luogo, e per la dilatazione e successiva rapida condensazione del vapore acqueo che si produce; sicchè è pericoloso avvicinare un lume acceso ad un getto di idrogeno che esca da un apparecchio in cui possa essere rimasta un poco d'aria. Mescolato ad ossigeno forma un miscuglio anche più esplosivo e pericoloso. L'unico prodotto che si forma è l'acqua come si prova con l'esperienza seguente (fig. 43). In una bottiglia a due colli (*f*) si pone zinco granulato ed acqua; poi per mezzo dell'imbuto si introduce un poco di acido solforico, e per disseccare il gas che si svolge, si fa attraversare un tubo *ab* ripieno di cloruro di

calcio fuso; quando il gas abbia cacciato fuori tutta l'aria, e non ci sia più da temere esplosione (i danni della quale è bene sempre prevenire involgendo la bottiglia ed il tubo con un panno), si ac-

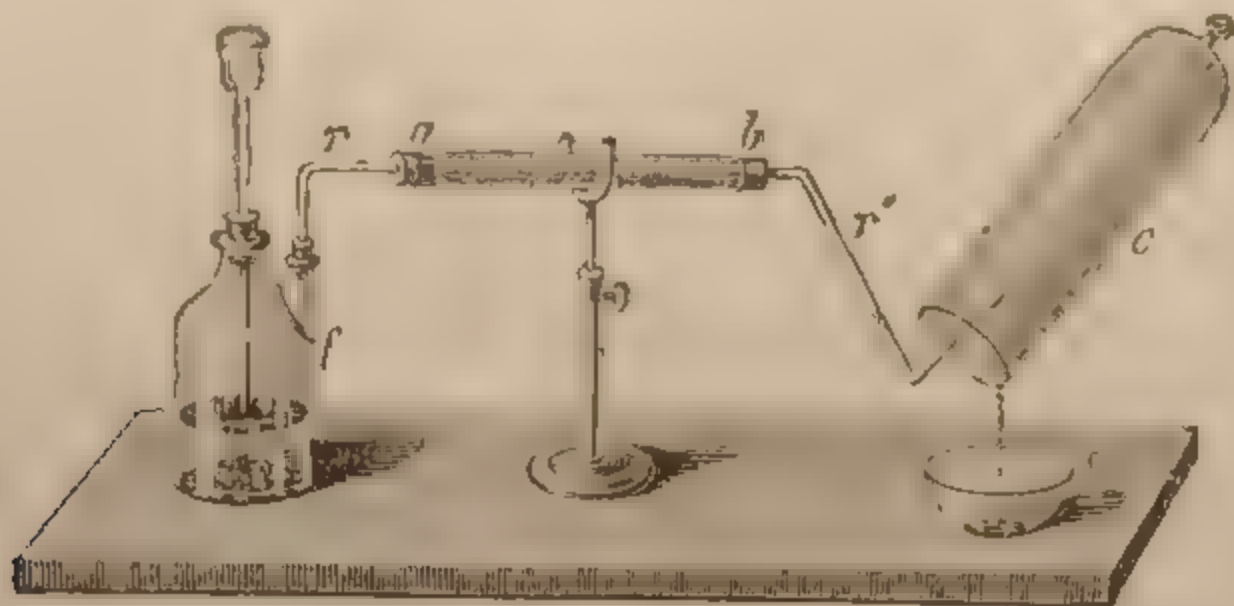



Fig. 43.

cende il gas che esce dal tubo, e sopra la fiamma si pone una campana di vetro (*c*) fredda. Le pareti della campana si opacano e presto lasciano cadere molte goccie di acqua pura, che può raccogliersi in un vaso sottostante. Si può anche disporre l'esperienza come mostra

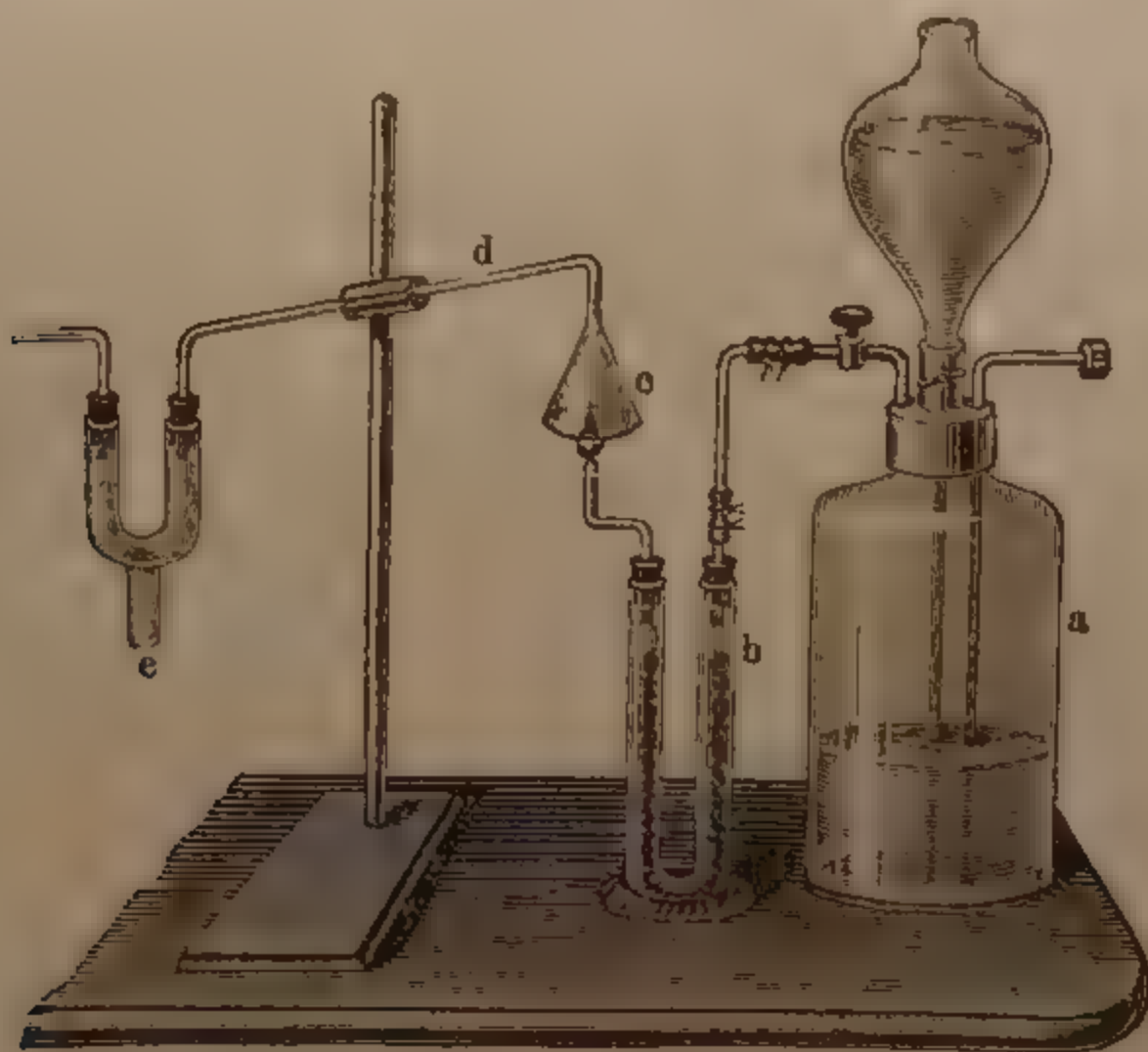



Fig. 44.

la figura 44 facendo uscire l'idrogeno dal gassometro *a*, disseccare completamente nel tubo *b* e bruciare all'uscita sotto un imbuto *c* unito ad un tubo a sua volta collegato colla pompa ad aria. L'acqua formatasi si raccoglie nel tubo ad U e specialmente in *e*.

Si noti frattanto, che l'idrogeno è combustibile ma non comburente per i corpi capaci di bruciare nell'ossigeno, ed intatti un lume acceso, immerso rapidamente in un vaso pieno di idrogeno, si spegne.

È però comburente per l'ossigeno: infatti se si riempie con idrogeno un recipiente capovolto, si accende questo alla parte inferiore e si introduce poi nell'interno del recipiente un tubo conducente l'ossigeno, si vedrà questo bruciare nell'idrogeno.

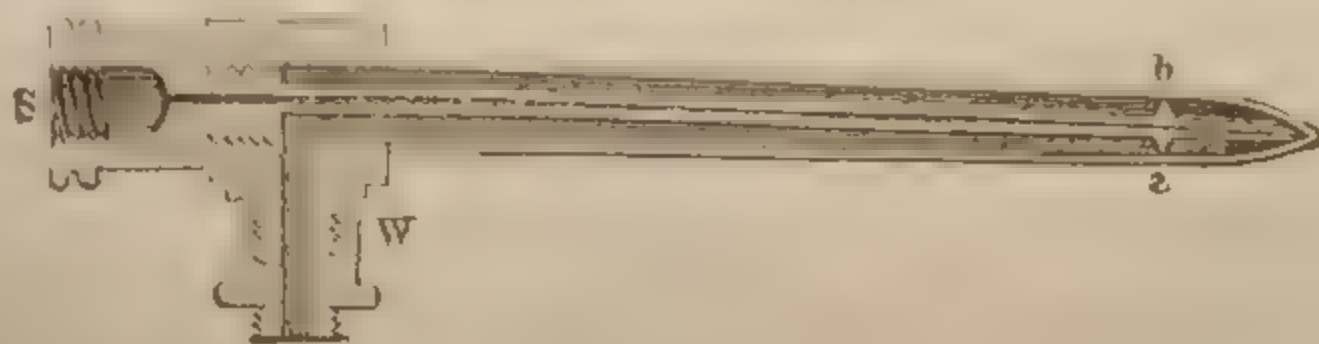



Fig. 45.

La mescolanza di ossigeno ed idrogeno (od altri gas combustibili) costituiva la più elevata sorgente di calore che si avesse prima dell'invenzione dei forni elettrici.

Nella combustione di 1 kg. di idrogeno si svolgono circa 34000 calorie; quantità di calore superiore a quella prodotta da ugual peso di qualunque altro combustibile. Si trae profitto di questa proprietà per produrre altissime temperature. A tale scopo occorre un cannello formato da due tubi, uno intorno all'altro (fig. 45), con chiavetta metallica, comunicanti ognuno con un gassometro; il

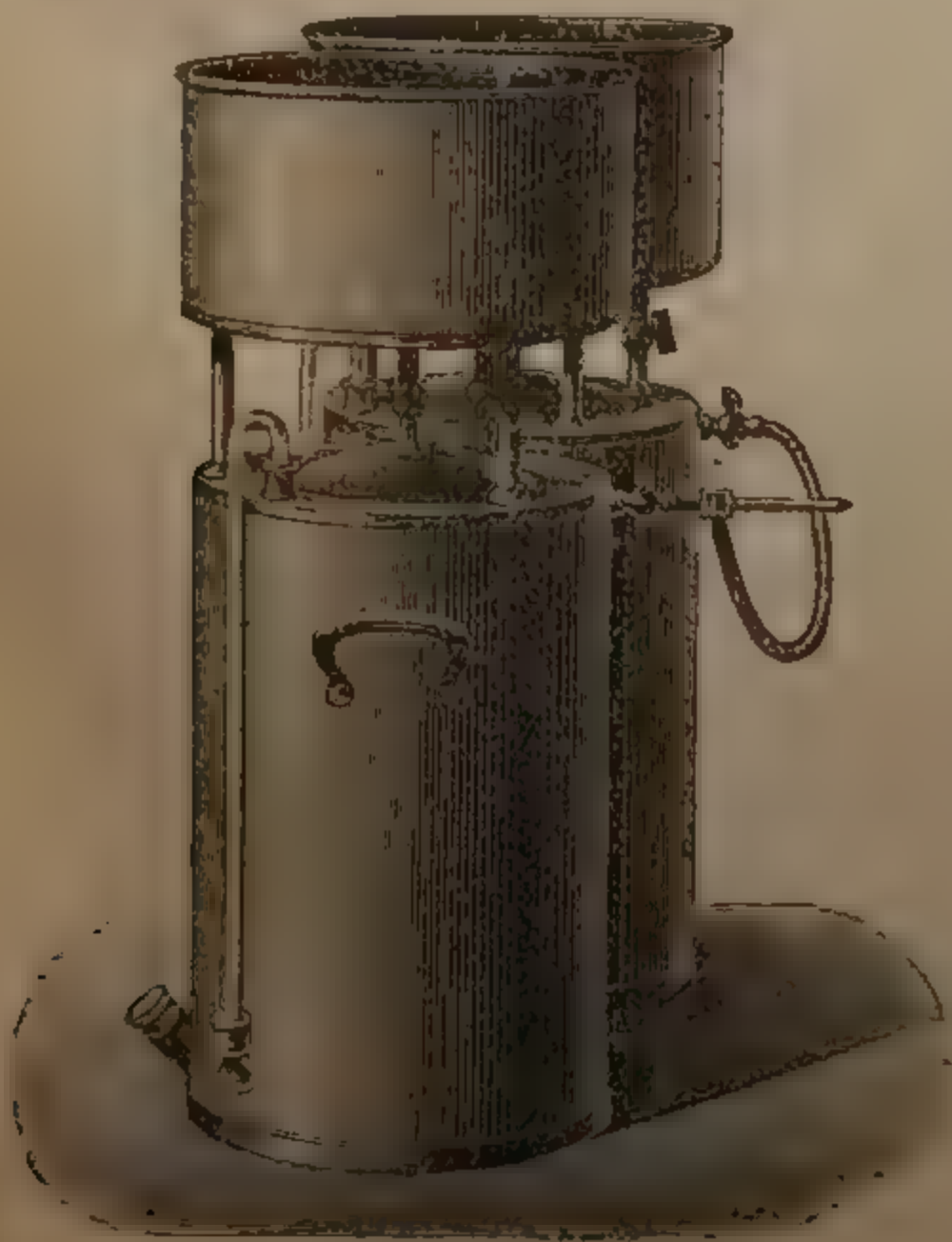
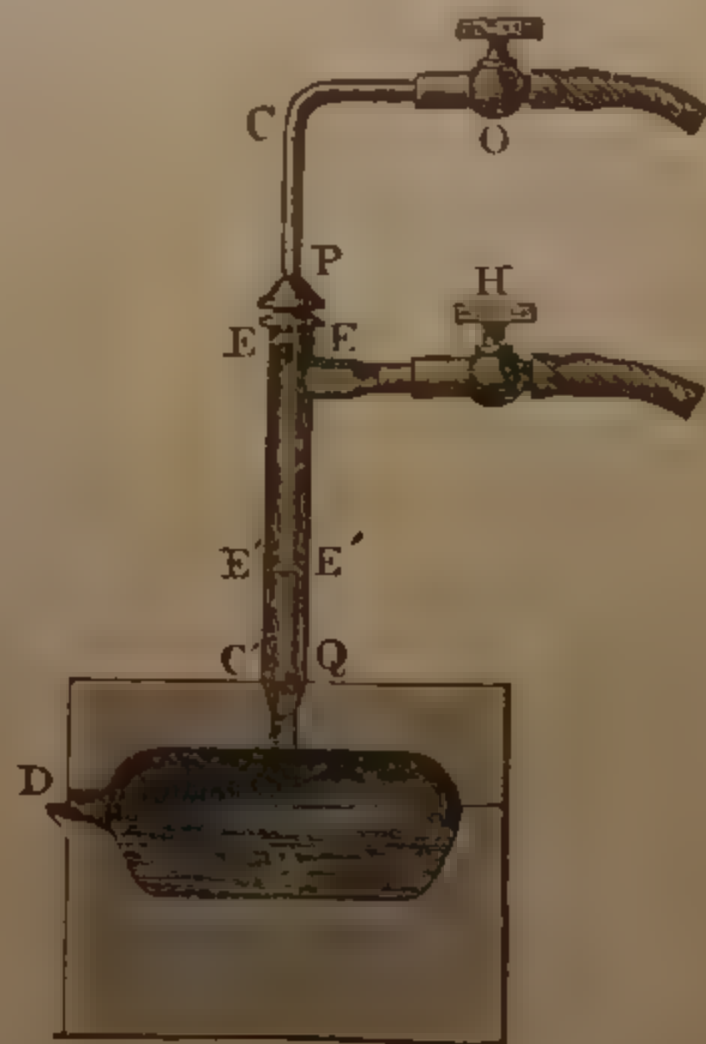



Fig. 46. Fig. 47.

primo pieno di ossigeno e l'altro di idrogeno. In questo (che dicesi ***cannello a gas ossidrico*** di Deville) regolando opportunamente le chiavette, entra da una parte (W) l'idrogeno e dall'altra (S) un volume di ossigeno uguale a circa una terza parte dell'altro gas, e i due gas si mescolano a molto breve distanza dall'orifizio di uscita; così si evita

qualunque pericolo di esplosione del misto gassoso nell'interno del cannello. La figura 46 mostra il cannello a gas ossidrico congiunto ai due gassometri contenenti rispettivamente l'ossigeno e l'idrogeno. Con la fiamma del cannello ossidrico, si fonde facilmente l'oro, si può fondere entro crogiuoli di calce viva anche il platino che richiede quasi 2000° e che non si liquefà per mezzo degli ordinari combustibili. La figura 47 rappresenta appunto un forno a fiamma ossidrica: il rubinetto O dà accesso all'ossigeno e quello segnato colla lettera H all'idrogeno. La fiamma ossidrica racchiusa nella cavità del forno vi produce l'altissima temperatura che abbiamo sopra indicato. Dirigendo la fiamma ossidrica sopra cilindri di calce, si ottiene una luce molto viva e bianca, detta ***luce siderale*** o di Drummond, dal nome di chi per primo la ottenne. Nella lampada Drummond rappresentata nella figura 48 l'ossigeno e l'idrogeno arrivano da due tubi *d* ed *e*, la loro mescolanza avviene solo in prossimità del foro d'uscita *a* e la fiamma investe il cannello di calce *c*, che diviene incandescente. Più volte si è tentato di porla a profitto per la pubblica illuminazione, ma con scarso risultato ed ha servito solo in qualche luogo per i fari o per illuminare gli apparecchi da proiezione invece della luce elettrica.

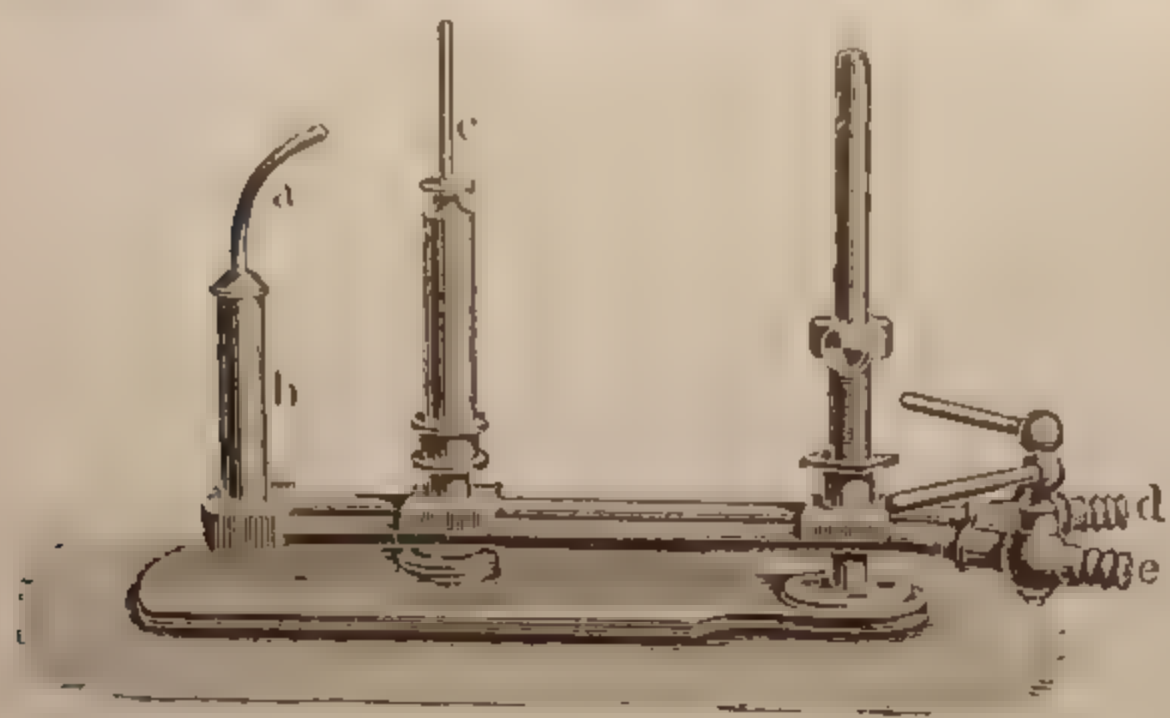



Fig. 48.

La combinazione dell'ossigeno e dell'idrogeno è determinata rapidamente dal platino spugnoso che agisce da catalizzatore: basta presentare ad un getto di idrogeno gassoso un pezzetto di spugna di platino, perchè questa, assorbendo notevolissima quantità di gas, divenga tosto incandescente e faccia incendiare il gas sopravveniente. Prima dell'uso dei fiammiferi fosforici fu usato l'***accendilume a spugna di platino*** di Dobereiner (fig. 49), che consiste in un piccolo apparecchio, dal quale si può — facendo immergere un pezzetto di zinco *z* in una soluzione di acido solforico contenuta nel recipiente *f* — far pervenire un getto di gas idrogeno, che esce da *o* sopra un pezzetto di platino spugnoso *p*, che determina l'accensione del gas; e siccome la fiamma investe il lucignolo di un piccolo lume,

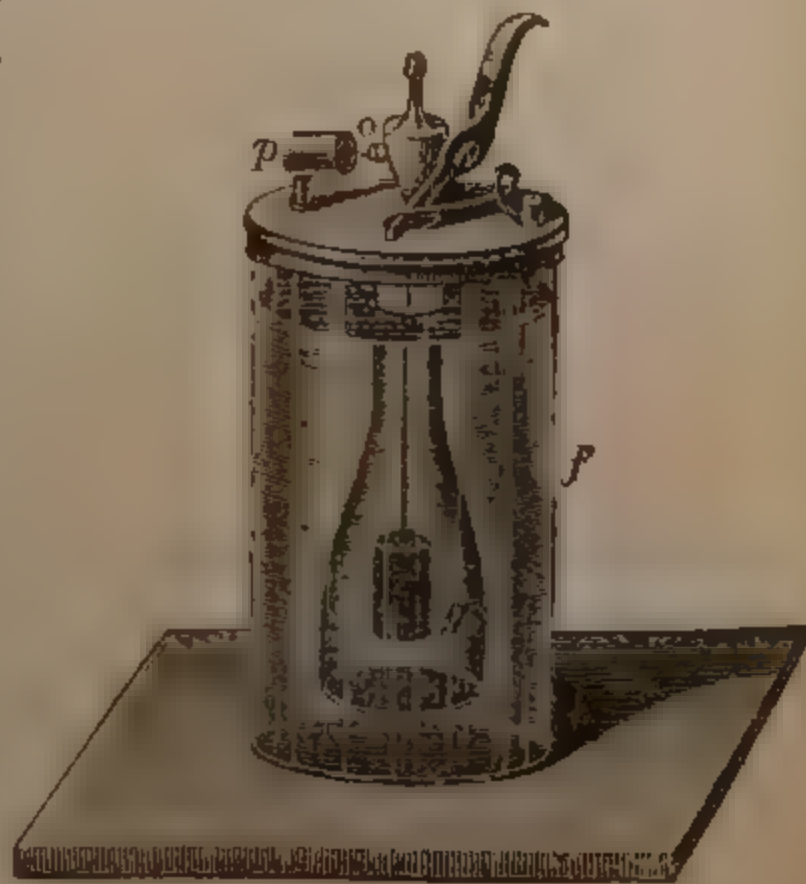



Fig. 49.

questo si accende e rimane acceso, anche quando chiudesi la valvola che ha dato uscita al gas.

Sovrapponendo un tubo di vetro aperto alle due estremità ad una fiammella di idrogeno (fig. 50), si produce un suono simile a quello di una canna da organo, e perciò dicesi ***armonica chimica.*** Questo suono sembra prodotto dalla corrente d'aria che salendo nel tubo porta seco un poco di idrogeno, e forma una piccola quantità di miscuglio esplosivo, che per la temperatura della fiamma si accende con debole detonazione; per la condensazione poi del vapore acqueo formatosi, si produce una rarefazione, che l'aria corre subito a riempire. Queste oscillazioni dell'aria succedendosi rapidamente e con regolarità, producono un suono.

Fig. 50.

Fig. 51.

L'idrogeno conduce assai bene il calore, un filo di platino che è arroventato dal passaggio della corrente elettrica se posto in un tubo pieno d'aria, cessa di essere incandescente appena si fa arrivare idrogeno nel tubo di vetro che racchiude il filo (fig. 51).

Molti metalli assorbono l'idrogeno, e possono formare con esso delle mescolanze così intime che ricordano le leghe metalliche; e più di tutti gode di tal proprietà un metallo assai raro, il palladio. Se nella elettrolisi dell'acqua, al polo negativo si pone una lamina di palladio, non si vede per un certo tempo svolgere l'idrogeno, perchè viene assorbito dal palladio, che ne può ritenere fino a 900 volumi. Il palladio allora si dilata, diviene più leggero, ma conserva l'aspetto metallico, e forma veramente una lega di palladio e idrogeno. Molti altri fatti portano a concludere che l'idrogeno è un elemento, che presenta qualche analogia di comportamento coi metalli.

Usi ed applicazioni. — Industrialmente preparasi l'idrogeno per azione dell'acido solforico sul ferro o per azione della soda sull'alluminio, per azione del vapor d'acqua sul carbone rovente, o per via elettrolitica. Serve, oltre che per gonfiare gli aereostati, anche per la fiamma ossidrica, per illuminazione con reticelle a incandescenza e per motori. Si pone in commercio in forti cilindri di acciaio compresso a circa 200 atmosfere e il suo prezzo varia da L. 0,35 a L. 1 il m. c. (calcolato alla pressione ordinaria) a seconda della sua purezza.

33. Velocità di reazione. La combinazione diretta dell'idrogeno coll'ossigeno, pressochè nulla a temperatura ordinaria, è assai accelerata dall'aumentare della temperatura. Dicesi ***velocità di reazione*** il rapporto fra la massa della sostanza combinata ed il tempo occorso per tale combinazione. Questa velocità viene perciò espressa dalla quantità di sostanza trasformata nella unità di tempo, e si è determinato sperimentalmente che, in generale, per l'aumento di ogni 10° di temperatura la velocità di reazione raddoppia, fino a raggiungere la istantaneità. Così a 700° per la mescolanza di 2 volumi di idrogeno ed 1 vol. di ossigeno combinasi istantaneamente con esplosione. Alla temperatura di 510° invece, in 50 minuti in una tale mescolanza, solo $^1/_7$ dei due gas si sarebbe combinato; a 500° nel medesimo tempo si sarebbero combinati solo $\frac{1}{7 \times 2}$, a 490° $\frac{1}{7 \times 2^2}$, talchè a 10° di temperatura solo $\frac{1}{7 \times 2^{50}}$; cioè a dire una quantità così piccola da non potersi sperimentalmente verificare. (¹) La stessa cosa accade in tutte le reazioni chimiche; così che lo zolfo, il carbone, ecc. che bruciano a temperatura elevata, si combinano coll'ossigeno anche a temperatura ordinaria ma con tale lentezza che il fenomeno non è facilmente percettibile.

Esistono però sostanze che accelerano (o più raramente ritardano) la velocità di alcune reazioni senza prendere parte diretta ad esse, tanto che alla fine si ritrovarono inalterate; queste si dicono ***catalizzatori***, mentre il fenomeno prende il nome di ***catalisi***. Così il biossido di manganese accelera la decomposizione: $KClO_3 = KCl + 3\,O$, la spugna di platino la combinazione: $H_2 + O = H_2O$ e l'azione di tali sostanze nelle reazioni chimiche fu da Ostwald ritenuta simile all'azione dei lubrificanti delle macchine, i quali diminuiscono le resistenze passive, senza alterare le condizioni di equilibrio delle macchine stesse.

34. Dissociazione. — Il vapore d'acqua portato a molto alta temperatura si scompone parzialmente o, come si dice propriamente si ***dissocia***.

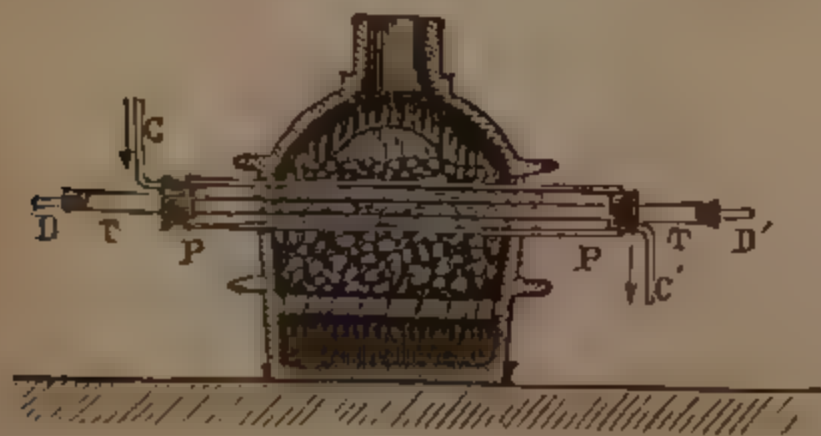



Fig. 52.

Si può provare il fatto della *dissociazione* del vapore d'acqua separando il gas ossigeno e idrogeno a misura che divengono liberi, per impedire che si ricombinino. Sainte-Claire Deville esperimentò (1857) facendo passare il vapore entro un tubo P (fig. 52) di porcellana verniciata, fortemente riscaldato da un fornello e contenente all'interno un secondo tubo di terra porosa TT. Nello spazio vuoto fra le due canne, per mezzo dei tubi C e C', cir-

(¹) Si può fare il calcolo del tempo in maniera analoga: a 510° in 50 si combina solo $^1/_7$ della mescolanza di idrogeno ed ossigeno per formare acqua, quando i due gas siano nel rapporto volumetrico di 2 a 1. A 500° occorre un tempo doppio per ottenere la stessa reazione; cioè 50×2; a 490° occorrono 50×2^2; e a [illegible]; [illegible] $\times 2$[illegible] che equivale a circa 10[illegible] *secoli!*

colava una corrente di vapore d'acqua; questo si dissociava in parte nei suoi elementi e dei due gas formatisi ($2\,H_2 + O_2$), l'idrogeno traversava per diffusione con velocità maggiore (vedi pag. 13), le pareti del tubo poroso. Nel tubo interno si faceva passare una lenta corrente di anidride carbonica ed il gas uscente per D oltre all'anidride carbonica, che poteva togliersi facilmente, conteneva l'idrogeno; mentre il vapore d'acqua uscente da C' conteneva una quantità corrispondente (½ volume) di ossigeno.

Nella dissociazione dell'acqua viene assorbito tanto calore, quanto ne sviluppa l'idrogeno nel combinarsi coll'ossigeno.

Le quantità di idrogeno e l'ossigeno che si dissociano nel riscaldamento del vapor d'acqua dipendono esclusivamente dalla temperatura, ed aumentano col crescere di essa, ed i gas dissociati, lasciati in presenza l'uno dell'altro, col diminuire della temperatura tornano a combinarsi. Parimenti se idrogeno ed ossigeno separatamente scaldati al calor bianco si fanno pervenire a contatto l'uno dell'altro, non si combinano altro che quando la temperatura diminuisce, e nella stessa proporzione in cui si sarebbero a quella temperatura dissociati dal vapor d'acqua per effetto di un ugual riscaldamento.

Tali reazioni che conducono ad uno stesso stato finale, sia che si parta da uno dei due sistemi ($2\,H_2 + O_2$) o dall'altro ($2\,H_2O$), si chiamano ***reazioni invertibili*** e si sogliono scrivere:

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$$

rappresentando così il fatto che tanto l'idrogeno e l'ossigeno possono combinarsi a formare acqua, come il vapor d'acqua può dissociarsi nei suoi elementi.

35. Cenno dei più comuni metalli e loro ossidi. — Abbiamo già detto che i composti degli elementi chimici coll'ossigeno si chiamano ossidi. Ora aggiungiamo che per lo più l'ossigeno forma con uno stesso metallo più di un ossido, e la composizione di questi diversi ossidi varia secondo la legge delle proporzioni multiple. In tali casi si dà la desinenza in *oso* all'ossido che contiene meno ossigeno, ed in *ico* a quello che ne contiene di più, o altrimenti si denominano i varî composti *mono-*, *bi-*, *tri-*, *tetra-*, *penta*, ecc. *ossidi*, in ordine alla crescente quantità d'ossigeno combinato con una stessa quantità dell'altro elemento. [1]

Ecco pertanto alcune nozioni sopra i metalli più comunemente noti, e su i loro ossidi.

Ferro. — È metallo fra i più sparsi in natura, ed il più importante nelle industrie. Si trova naturalmente combinato con gli altri elementi, a formare minerali ben noti sotto il nome di *oligisto*, *limonite*, *pirite*, *siderite*.

In commercio si ha esempio di ferro quasi puro nelle corde da pianoforte. La densità del ferro puro è = 7,84. È tenacissimo, molto duttile e malleabile, e magnetico; al calore rosso si rammollisce e si salda sotto i colpi del martello; fonde a 1500°. Riscaldato in piccoli frammenti si accende in atmosfera di ossigeno combinandosi con esso. Proiettato in polvere scaldata nell'ossigeno puro la combustione avviene vivacissima. Anche all'aria umida si ossida; ma lentamente. Negli acidi diluiti si discioglie, svolgendo un gas che è idrogeno.

Si conoscono varî ossidi del ferro. L'*ossido ferroso* è una polvere nera solubile negli acidi energici, che all'aria facilmente diviene rossa, convertendosi

---

[1] Tempo indietro in luogo delle particelle *mono*, *bi* ecc. si usavano le altre *proto*, *deuto*, *sesqui*, ecc., oggi cadute in disuso.

in un altro ossido contenente più ossigeno che dicesi *ossido ferrico*. Questo si trova in natura a formare l'*oligisto* o *ematite naturale* o si ottiene anche dalla combustione diretta del ferro nell'ossigeno.

Zinco. — Metallo bianco azzurrastro, di peso specifico = 7, che all'aria si copre di uno strato bianco, sottile di *ossido di zinco* = ZnO. Brucia con fiamma azzurra, quando venga scaldato all'aria alla temperatura di 900°, formando lo stesso ossido. Dagli acidi, anche diluiti, è facilmente attaccato con svolgimento di idrogeno.

Rame. — Il rame è un metallo noto fino dalla più remota antichità. Si trova in natura anche allo stato libero, e combinato in molti minerali, fra i quali più noti e più diffusi sono la *calcopirite*, l'*erubescite*, la *malachite*.

Il rame ha colore rosso speciale. La sua densità è 8,9. È molto duttile e malleabile; fonde a 1056°; è attaccato dagli agenti atmosferici e forma *verderame* (carbonato-idrato).

Con ossigeno dà origine a due ossidi: *ramoso* l'uno = Cu_2O di color rosso, che scaldato all'aria assorbe altro ossigeno e diventa *ossido ramico* = CuO. L'ossido ramico nero è più comune del ramoso e si ottiene per calcinazione del rame all'aria. Esso è solubile negli acidi e dà origine a composti azzurri.

Mercurio. — In natura si trova libero di rado, più comunemente allo stato di solfuro in un minerale detto *cinabro*. È di color argentino, liquido alla temperatura ordinaria; diviene solido a — 40°, bolle a + 360°. Scaldato all'aria verso i 300° assorbe a poco a poco l'ossigeno e forma l'*ossido di mercurio* che abbiamo già imparato a conoscere. Anche del mercurio esiste un altro ossido inferiore (*mercuroso*) che è instabilissimo.

Manganese. — Abbiamo rammentato l'ossido di questo metallo nel parlare della preparazione dell'ossigeno. Appunto da questo ossido (mineralogicamente chiamato *pirolusite*) che esiste abbondante in natura, si ricava il metallo. La *pirolusite* materia bruna, cristallizzata, che serve a molteplici usi, scaldata al rosso, si converte in un altro ossido, più povero d'ossigeno, detto per il suo colore *ossido rosso di manganese*. Il manganese è bianco grigiastro, duro, fusibile e allegabile con vari metalli. La sua densità è = 8.

Diamo ora un cenno anche di alcuni metalli (ignoti agli antichi per quanto i loro composti siano oltremodo diffusi in natura), lo studio dei quali è molto istruttivo e necessario per il seguito.

Potassio. — Non si trova mai libero in natura. I suoi composti sono diffusissimi nelle acque del mare, nelle ceneri delle piante e delle materie animali, in molti minerali ecc.

Fu ottenuto dal Davy nel 1807, scomponendo per mezzo di una forte corrente elettrica uno dei suoi composti: l'idrato potassico.

Il potassio è molle come la cera; tagliato di recente è bianco e lucente, ha la densità di 0,865 e fonde a 62°,5. Al calor rosso bolle e dà vapore verde.

Lasciandolo esposto all'aria secca si combina coll'ossigeno dell'aria e si converte in *ossido potassico* = K_2O, sostanza bianca, avidissima di acqua, colla quale dà origine prontamente ad un corpo più noto, che è l'*idrato potassico* o *potassa caustica*. Per ciò conviene conservarlo sotto il petrolio, corpo che (come vedremo) non contiene ossigeno. Gettato nell'acqua la decompone con tale energia che l'idrogeno che si svolge al contatto dell'aria si infiamma.

Sodio. — Fu ottenuto dal Davy come il potassio. È esso pure molto diffuso in natura nei suoi composti, fra cui basterà citare il sale comune che è una combinazione di questo metallo col cloro. Le proprietà sue sono analoghe a quelle del potassio.

È bianco argentino, molle come la cera; ha la densità di 0,97. Fonde a 95°,6 e al calor rosso può distillare. Si comporta con l'ossigeno e con l'acqua come il potassio. Sodio e potassio diconsi ***metalli alcalini***.

Calcio. — Anche esso è un elemento, che è stato riconosciuto per tale solo dopo il principio del secolo scorso, i cui composti, quali il marmo, il gesso, il fosfato di calcio ecc. sono universalmente diffusi. Le ossa degli animali ne contengono in rilevante quantità.

È bianco giallastro, molle, ed il suo peso specifico è 1,8. All'aria secca non si altera subito come il potassio; ma all'aria umida si opaca ossidandosi.

Il suo *ossido* è la *calce viva*, poco solubile, che quando è pura è bianca, ed assorbe dall'aria l'umidità e l'anidride carbonica.

Potassio, sodio, calcio e metalli analoghi diconsi ***metalli leggeri*** per distinguerli dagli altri di maggior peso specifico, e che perciò diconsi ***pesanti***. A questa proprietà fisica si collegano molte altre proprietà fisiche e chimiche.

36. **Azione dell'acqua sugli ossidi - Idrati metallici.** — L'acqua gettata a goccia a goccia sulla calce viva (CaO) fa sentire un sibilo come quello del ferro rovente che si immerga nell'acqua. Il composto che si forma è una combinazione della calce con gli elementi dell'acqua, che si chiama *idrato*, o più propriamente *idrossido*.

$$\underset{\text{ossido di calcio}}{CaO} + \underset{\text{acqua}}{H_2O} = \underset{\text{idrossido calcico}}{CaO_2H_2}.$$

La combinazione avviene con forte sviluppo di calore.

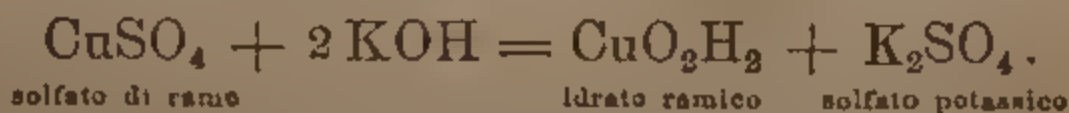
L'ossido di potassio o di sodio si comportano in modo consimile secondo le seguenti equazioni:

$$Na_2O + H_2O = 2\,NaOH \text{ idrossido sodico}$$
$$K_2O + H_2O = 2\,KOH \text{ idrossido potassico.}$$

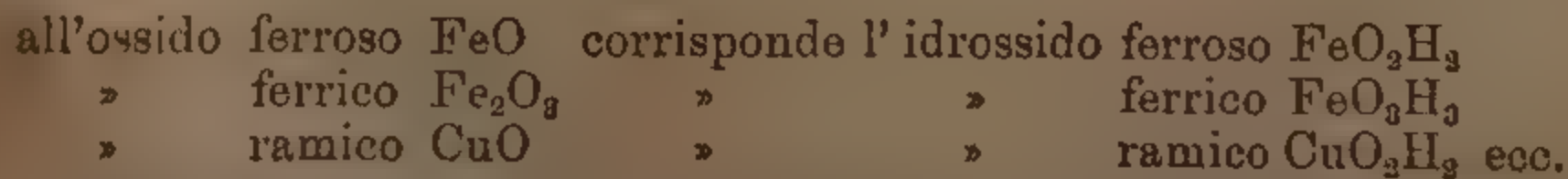
Gli idrossidi di potassio o di sodio sono fortemente caustici e potentemente alcalini; *rendono azzurre le carte di laccamuffa arrossate dagli acidi*. Ritengono gli elementi dell'acqua combinati così tenacemente che non si scompongono neppure al calor rosso. Si combinano alle materie oleose e scompongono vari composti organici. Sono solubilissimi nell'acqua e nell'alcol.

L'idrossido di calcio o *calce spenta* invece è poco solubile; al calor bianco perde acqua e ritorna ossido anidro.

Gli idrati o idrossidi dei metalli pesanti sono per lo più insolubili, e si ottengono facilmente per precipitazione dagli idrati alcalini sciolti in acqua, quando si fanno agire sui sali solubili dei metalli. L'idrossido di rame, ad esempio, si prepara secondo l'equazione seguente:

$$\underset{\text{solfato di rame}}{CuSO_4} + 2\,KOH = \underset{\text{idrato ramico}}{CuO_2H_2} + \underset{\text{solfato potassico}}{K_2SO_4}.$$

Analogamente avviene per gli idrossidi di ferro e zinco. Per altro questi idrati quando si riscaldano, più o meno facilmente perdono acqua e dànno gli ossidi corrispondenti.

Anche l'ossido di ferro all'aria umida si converte lentamente in idrato: e ai diversi ossidi metallici corrisponde un determinato idrossido; così

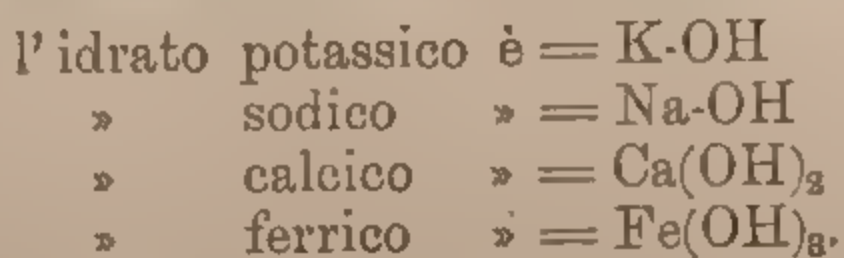
all'ossido ferroso FeO corrisponde l'idrossido ferroso FeO_2H_2
» ferrico Fe_2O_3 » » ferrico FeO_3H_3
» ramico CuO » » ramico CuO_2H_2 ecc.

Gli ossidi degli elementi metallici ed i loro idrossidi costituiscono un gruppo di composti, che per le loro speciali proprietà si dicono ***basi***.

Questi idrossidi provengono, come è stato detto dalla riunione degli elementi dell'acqua con un ossido: ma possono altresì considerarsi come una o più molecole di acqua, in cui all'idrogeno si è in parte sostituito

un metallo. Così l'ossido (Na_2O) si può dire costituito in modo analogo all'acqua, in cui invece di H_2 vi è Na_2, e l'idrato (NaOH) si può considerare, anche per il modo con cui si ottiene (Vedi pag. 56), come acqua in cui metà dell'idrogeno (H) è sostituito dal sodio (Na).

Nel caso dell'ossido di calcio 1 atomo di Ca prende il posto di 2 atomi di H e l'idrossido suo risulta dalla reazione di Ca con $2H_2O$ od anche dalla riunione integrale di CaO con H_2O; motivo per cui nella formola CaO_2H_2 il metallo Ca sta al posto di 2H.

Perciò gl'idrati metallici si possono rappresentare come composti, per formare i quali l'acqua (una o più molecole di HOH) si scompone, e il residuo OH che fu detto ***ossidrile***, si unisce col metallo; quindi:

l'idrato	potassico	è = K-OH
»	sodico	» = Na-OH
»	calcico	» = $Ca(OH)_2$
»	ferrico	» = $Fe(OH)_3$.

Questo OH è il *resto* della molecola di acqua che si unisce con gli elementi chimici in modo analogo a quello con cui si uniscono tra loro due elementi. Abbiamo già veduto in molte reazioni come si comporta l'acqua; dobbiamo ormai considerarla come la unione di un atomo di idrogeno col resto OH, l'*ossidrile*, il quale può unirsi anche con i metalli e formare gli idrati.

Questi resti o gruppi atomici, altra volta chiamati *radicali composti*, per distinguerli dagli elementi o radicali semplici, non esistono liberi, come invero non esistono liberi gli atomi elementari; e quando non trovano elementi con cui unirsi si ammette che si uniscano fra loro formando molecole complesse: così si spiega come due ossidrili riunendosi tra loro (OH)-(OH) = H_2O_2 possono formare le molecole dell'acqua ossigenata: HO - OH.

Ecco un cenno delle proprietà di altri idrossidi, di cui già conosciamo gli ossidi corrispondenti.

Idrato ferroso = $Fe(OH)_2$. — È verde; ingiallisce all'aria molto presto ossidandosi. Si scioglie negli acidi e forma composti verdastri.

Idrato ferrico = $Fe(OH)_3$. — È il principale componente della ruggine comune; si trova anche in natura e forma varî minerali (limonite, ocra, ecc.). Sospeso nell'acqua appena precipitato, è voluminoso, fioccoso, di color rosso-mattone. Al calor rosso diventa ossido ferrico.

Idrato ramico = $Cu(OH)_2$. È azzurro chiaro, fioccoso voluminoso. Per semplice riscaldamento, anche con acqua bollente, diventa nero convertendosi in ossido CuO.

Idrato di bario = $Ba(OH)_2$. — Formasi come quello di calce dalla diretta unione dell'ossido di bario coll'acqua. È però assai più solubile di quello, circa 7.5 % e cristallizza in prismi tabulari. Al calor rosso fonde senza decomporsi.

37. Problemi stechiometrici. — Abbiamo detto (v. pag. 47) come alle equazioni chimiche si possa dare un significato aritmetico quando ai simboli degli elementi si sostituisca il loro valore numerico (peso atomico). Così da una reazione chimica qualunque può desumersi con una semplice proporzione la quantità di una delle sostanze reagenti quando siano note le altre. Ad esempio se vogliamo sapere

quanto idrogeno si potrà ottenere per azione dell'acido solforico da 1 kg. di zinco basterà che riflettiamo che:

$$\underset{65 \quad + \quad 2 + 32 + 64 \quad = \quad 65 + 32 + 64 \quad + \quad 2}{Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2}$$

per sapere che, come 65 gr. di zinco svolgono due grammi di idrogeno, da 1 kg. ne otterremo una quantità in peso data dalla proporzione:

$$65 : 2 = 1000 : x$$

da cui si avrebbe:

$$x = \text{gr. } 30{,}769.$$

Questi problemi diconsi *stechiometrici* [1] e rendono utili servigi in tutte le preparazioni chimiche. Ne diamo perciò diversi esempi:

a) *Qual peso di ossigeno si otterrà calcinando un chilogrammo di biossido di manganese?*

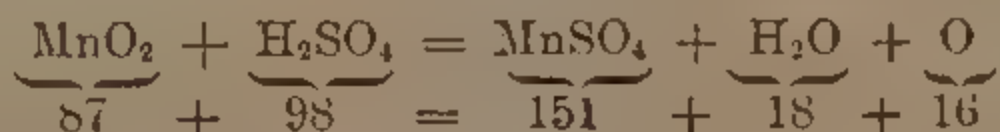
Il fenomeno che avviene nella calcinazione di biossido di manganese (supposto puro) è rappresentato dallo schema:

$$3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2.$$

E poichè il peso atomico del manganese è = 55 e quello dell'ossigeno = 16, si deduce che da $3\,(MnO_2) = 261$ si può ottenere 32 d'ossigeno. Ora se 261 gr. di MnO_2 ne somministrano 32 di ossigeno, 1000 gr. della stessa sostanza ne daranno $\frac{32 \times 1000}{261} = \text{gr. } 122{,}6$.

b) *Quanto ossigeno potremo ricavare da 1 chilog. di biossido di manganese per mezzo dell'acido solforico?*

Questo quesito si risolve mediante l'equazione qui appresso:

$$\underbrace{MnO_2}_{87} + \underbrace{H_2SO_4}_{98} = \underbrace{MnSO_4}_{151} + \underbrace{H_2O}_{18} + \underbrace{O}_{16}$$

Perciò gr. 87 di MnO_2 svolgono per mezzo dell'acido solforico gr. 16 di ossigeno: e 1000 gr. ne dànno $\frac{16 \times 1000}{87} = 183{,}91$.

Trattandosi di gas, spesso invece del peso bisogna calcolare il volume; ma quando non si debba tener conto della temperatura dell'ambiente e della pressione atmosferica, non c'è che una semplice operazione aritmetica di più da fare; bisogna cercare cioè il peso corrispondente ad un litro di gas, e nel computo sostituire al volume il peso trovato (v. pag. 21). Eccone alcuni esempi:

c) *Quanto biossido di manganese è necessario calcinare per ottenere un metro cubo d'ossigeno misurato a 0° ed alla pressione atmosferica normale?*

Per sciogliere prontamente questo e altri consimili problemi, si fa il ragionamento seguente: un litro d'ossigeno a 0° e a 760^{mm} di pressione pesa gr. 1,430; perciò il peso di un metro cubo dello stesso gas è mille volte maggiore; ossia è kg. 1,430. Quindi non resta da conoscere che la quantità di biossido di manganese che occorre per ottenere chilog. 1,430 d'ossigeno.

Abbiamo veduto che da 261 p. di biossido di manganese si ottengono 32 p. di ossigeno, e con una proporzione si trova, quanto ne occorre per avere kg. 1,430 di ossigeno. Infatti:

$$261 : 32 = x : 1{,}430 \qquad \text{e quindi} \qquad x = \frac{261 \times 1{,}430}{32}\; 11{,}644.$$

---

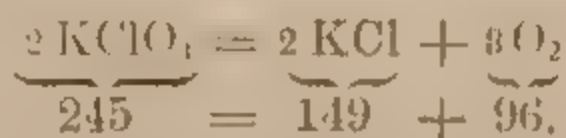
[1] Dal greco στοιχεῖον = elemento.

Per conseguenza per preparare un metro cubo di ossigeno, che pesa chilogrammi 1,430, occorrono chilog. 11,614 di biossido di manganese

d) *Abbiasi un gassometro della capacità di 25 litri da riempire di ossigeno, quanto clorato potassico occorra, non valutando la influenza della temperatura dell'ambiente, nè della pressione barometrica sul volume del gas?*

Un litro d'ossigeno, come abbiamo veduto, pesa gr. 1,430 e 25 litri pesano perciò gr. 35,75

La scomposizione del clorato potassico per mezzo del calore avviene secondo l'equazione seguente:

$$\underbrace{2\,KClO_3}_{245} = \underbrace{2\,KCl}_{149} + \underbrace{3\,O_2}_{96.}$$

Perciò potremo stabilire la proporzione:

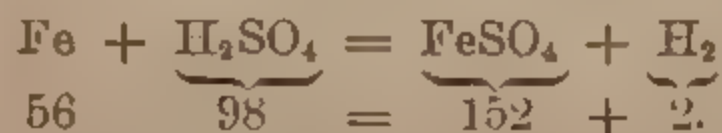
$$96 : 245 :: 35,75 : x \quad \text{e perciò} \quad x = 91,237.$$

Quindi per riempire d'ossigeno un gassometro di 25 litri di capacità, occorrono gr. 91,237 di clorato potassico.

e) *Quanto ferro e quanto acido solforico dovremo impiegare, per riempire con idrogeno un gassometro della capacità di 50 litri?*

Un litro d'idrogeno pesa gr. 0,0896; quindi 50 litri pesano gr. 4,48.

La reazione tra l'acido solforico ed il ferro avviene a norma dello schema:

$$\underset{56}{Fe} + \underbrace{H_2SO_4}_{98} = \underbrace{FeSO_4}_{152} + \underbrace{H_2}_{2.}$$

Quindi le seguenti proporzioni:

$$2 : 56 :: 4,48 : x \qquad x = 125,44$$
$$2 : 98 :: 4,48 : y \qquad y = 219,52.$$

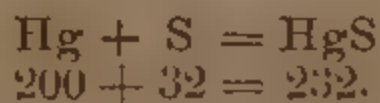
Perciò per riempire un gassometro di 50 litri con gas idrogeno, occorrono gr. 125,44 di ferro e gr. 219,52 di acido solforico.

Determinazione della composizione centesimale di una sostanza dalla sua formola. — Il metodo con cui si perviene a desumere la composizione centesimale di una sostanza dalla sua formola è semplice e breve. Di fronte ai simboli chimici si scrivono i rispettivi pesi atomici (v. la tavola a pag. 46), si moltiplicano per gli esponenti, quando ve ne sono: si sommano tutti i prodotti e poi per via di proporzioni si stabilisce la quota centesimale di ognuno degli elementi.

A chiarire meglio la nostra spiegazione valga un esempio.

a) *Si vuol conoscere quanto zolfo e quanto mercurio sono contenuti in 100 p. di cinabro.*

La formola del cinabro è HgS; il peso atomico del mercurio è 200; quello dello zolfo 32:

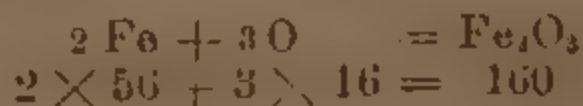
$$Hg + S = HgS$$
$$200 + 32 = 232.$$

Avremo per 100 parti:

$$232 : 200 :: 100 : x \qquad x = 86,2\,(Hg)$$
$$232 : 32 :: 100 : y \qquad y = 13,8\,(S).$$

In 100 p. di cinabro sono contenuti adunque p. 86,2 di mercurio e 13,8 di zolfo.

b) *Qual'è la composizione centesimale dell'ossido ferrico* Fe_2O_3?

Poichè:

$$2\,Fe + 3\,O = Fe_2O_3$$
$$2 \times 56 + 3 \times 16 = 160$$

avremo quindi:

$$160 : 112 = 100 : x \qquad x = 70,0\,(Fe)$$
$$160 : 48 = 100 : y \qquad y = 30,0\,(O)$$

cioè l'ossido ferrico (Fe_2O_3) contiene 70 % di Fe e 30 % di O.

Del problema inverso, cioè di determinare la formola dalla composizione centesimale, parleremo nel capitolo: *Determinazione dei pesi atomici e molecolari*.

Quando si conosce la composizione centesimale di una sostanza si conosce anche (come è di per sè evidente) la quantità dei singoli componenti contenuti in un peso qualunque della medesima.

Così per es. conoscendo la composizione centesimale del cinabro si può facilmente sapere la quantità di mercurio contenuta in 115 parti di cinabro. Infatti:

$$100 : 86,2 :: 115 : x$$

e poichè $x = 99,13$ questa è la quantità di mercurio contenuto in 115 part. di cinabro.

QUESITI DA RISOLVERE.

a) Quanto ossigeno in peso si può ottenere scomponendo 90 gr. di ossido rosso di mercurio? Qual volume occupa a 15° e 762^{mm} umido?

b) Per ottenere gr. 200 di ossigeno, quanto clorato potassico bisogna impiegare? Quanto cloruro potassico rimarrà nella storta?

c) Quanto biossido di manganese puro deve essere calcinato, per ottenere gr. 300 di ossigeno?

d) Quanto ferro è contenuto in 57 p. di ossido di ferro della formola Fe_2O_3?

e) Quanto ossigeno e quanto rame occorrono per avere 200 grammi di ossido ramico?

f) Quanto clorato potassico sarà necessario per ottenere 50 litri di ossigeno, misurato alla pressione di 754 millimetri e alla temperatura di 20°?

g) Quanto ferro e quanto acido solforico occorrono per riempire di idrogeno un pallone aerostatico di 712 metri cubi di capacità?

h) Quanto idrogeno misurato a 20° umido, e 758^{mm} si ottiene da 78 gr. di zinco per mezzo dell'acido solforico?

i) Quanti litri di gas tonante secco a 15° e 660^{mm} (ossigeno 1 vol. e idrogeno 2 vol.) occorrono per produrre 21 gr. di acqua?

l) In 780 c. c. di acqua potabile si è trovato 20 c. c. di azoto a 15°, e a 763^{mm} di pressione; e 20 c. c. di ossigeno a 16° e 671^{mm} di pressione. Qual volume di ossigeno e qual volume di azoto, ridotti a 0° e a 760^{mm}, contiene per litro l'acqua potabile analizzata?

m) Quanto aumenterà di peso una canna di porcellana ripiena di ritagli di ferro, che ha decomposto gr. 25,4 d'acqua?

n) Quanto idrogeno può ottenersi dalla esperienza precedente quando questo gas sia raccolto umido a 25° e 739^{mm}?

Avvertiamo che uno stesso quesito qualche volta può essere risoluto in due ed anco in più modi; e perciò sta al discernimento dello studente conoscere quale è la via più facile o meglio rispondente al fine. Per essere poi ben certi dei resultati ottenuti gioverà, quando è possibile, sciogliere un quesito in due modi diversi, affinchè l'un modo possa servire di controprova all'altro.

IV. — Gli alogeni ed i loro più importanti composti. Nomenclatura chimica.

38. **Cloro.** Cl (o Ch) = 35,46. — Il cloro è un gas conosciuto fino dal 1774 per opera di Scheele, che avendolo ottenuto dall'acido cloridrico, allora chiamato *acido muriatico*, lo chiamò secondo le teorie del tempo (vedi *Aria atmosferica*) *acido muriatico deflogisticato.*

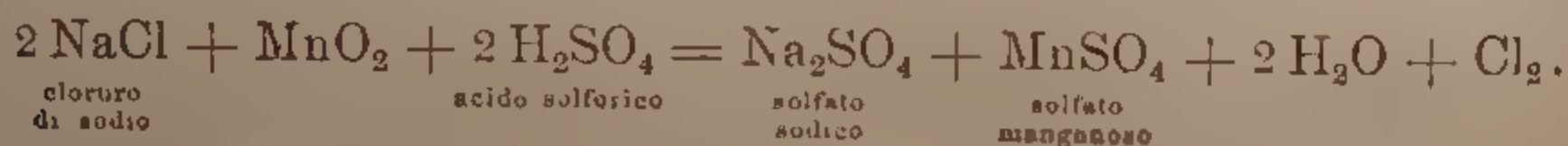
Esso fu riconosciuto come elemento chimico soltanto nel 1809 da Gay-Lussac, e da Davy nel 1810.

In natura non esiste libero; ma bensì frequentissimo in combinazione con i metalli e più di tutti col sodio, con cui forma il sale comune.

Se poniamo a reagire in un recipiente di vetro dell'acido cloridrico con biossido di manganese, presto ci accorgeremo dello svolgersi di un gas che è appunto quello di cui intendiamo parlare. La reazione si effettua secondo la equazione seguente:

$$\underset{\text{acido cloridrico}}{4\,HCl} + \underset{\text{biossido di manganese}}{MnO_2} = \underset{\text{cloruro manganoso}}{MnCl_2} + \underset{\text{acqua}}{2\,H_2O} + \underset{\text{cloro}}{Cl_2}.$$

Si prepara anche facendo reagire sale comune, biossido di manganese e acido solforico, come è qui indicato:

$$\underset{\text{cloruro di sodio}}{2\,NaCl} + MnO_2 + \underset{\text{acido solforico}}{2\,H_2SO_4} = \underset{\text{solfato sodico}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{solfato manganoso}}{MnSO_4} + 2\,H_2O + Cl_2.$$

Si opera in un pallone (fig. 53), che porta un tubo di sicurezza foggiato ad imbuto nella parte superiore e un tubo adduttore, che conduce il gas che si svolge, in una bottiglia di lavaggio, e da questa poi è guidato in fondo ad un cilindro asciutto. Il cloro, più pesante dell'aria, la scaccia a poco a poco e riempie il cilindro. Allorchè si vede uscire dalla bocca del cilindro un gas gialloverdastro, questo si può considerare pieno di cloro.

Industrialmente preparasi anche col processo *Deacon*, facendo passare gas acido cloridrico ed aria su mattoni di argilla imbevuti di sali ramici, i quali hanno solamente un'azione catalitica. L'idrogeno dell'acido cloridrico si combina all'ossigeno dell'aria per formare acqua e resta libero il cloro. In tutti questi processi si effettua un'azione ossidante sull'acido cloridrico o su i suoi sali, che ha per effetto la messa in libertà del cloro. Grandi quantità se ne ottengono pure nella preparazione della *soda caustica* (v. questa) per elettrolisi del cloruro di sodio.

Il cloro è un gas giallo-verdastro, di odore irritante, caratteristico; la sua densità rispetto all'aria è 2,45. A — 34° liquefà anche

alla pressione ordinaria; con 6,75 atmosfere liquefà a + 15°, e la sua temperatura critica è + 146°. È alquanto solubile nell'acqua; alla temperatura ordinaria 1 volume di acqua ne scioglie circa 3 volumi. Tale soluzione, detta ***acqua di cloro***, sottoposta a raffreddamento, a circa 0°, lascia cristallizzare l'*idrato di cloro* — $Cl_2 . 8 H_2O$.

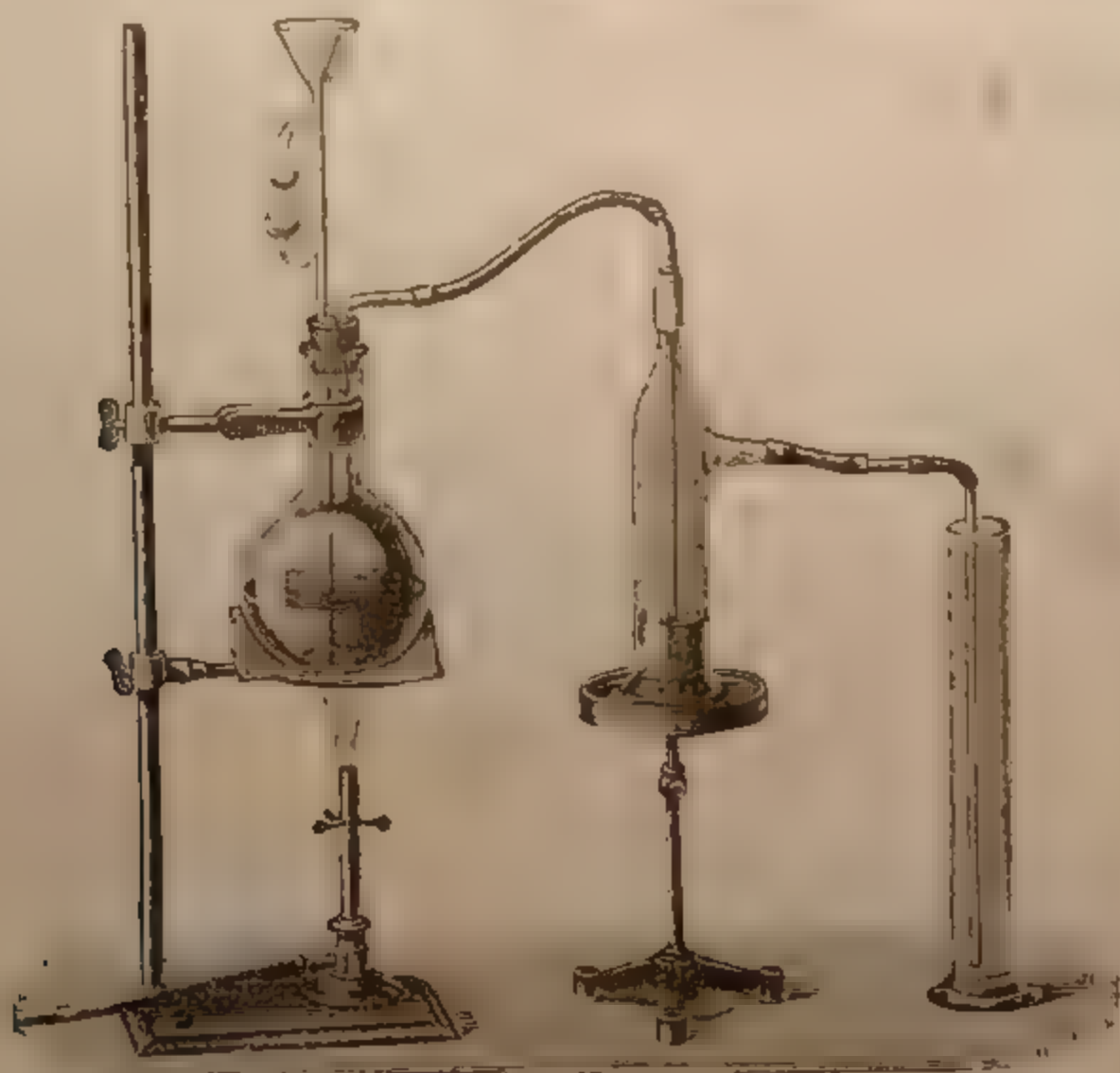
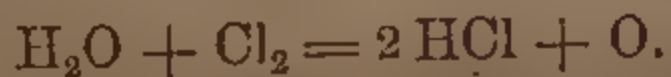



Fig. 53.

Il cloro si combina con molti elementi direttamente, e con grande energia svolgendo luce e calore; così col rame, col fosforo, coll'antimonio, coll'arsenico, col fosforo, col potassio ecc. I composti che risultano da queste combinazioni si chiamano *cloruri.*

Mescolato, volume a volume, coll'idrogeno detona appena il miscuglio si esponga alla luce solare, o ad una luce artificiale molto intensa. L'affinità per l'idrogeno è tale che l'*acqua di cloro*, per azione del calore o della luce diretta assai presto si altera; poichè il cloro scompone l'acqua e mette in libertà l'ossigeno:

$$H_2O + Cl_2 = 2 HCl + O.$$

L'acqua di cloro agisce come ossidante, appunto per la reazione sopra indicata, ed all'ossigeno che si rende facilmente libero nell'acqua di cloro, si deve principalmente la grande attività di questa nel decomporre le sostanze organiche.

Il cloro inoltre toglie idrogeno a quasi tutti i composti che ne contengono; ed anche per questa causa scompone molte materie organiche. È perciò un energico scolorante e disinfettante.

Si può mostrare la liquefazione del cloro (come fece per primo Faraday) riempiendo di idrato di cloro un ramo di un tubo di vetro piegato ad angolo retto che poi si chiude alla lampada.

Immergendo il ramo contenente l'idrato di cloro nell'acqua calda e l'altro ramo in un bicchiere contenente del ghiaccio (fig. 54) l'idrato di cloro si decompone e il cloro gassoso va a liquefarsi nell'altra branca del tubo in forma di liquido giallo dorato, mobilissimo.

Fig. 54.

Usi ed applicazioni. — Industrialmente il cloro serve per l'imbianchimento delle fibre vegetali (cotone, carta, ecc.), per preparare gli ipocloriti, i clorati e molti composti organici clorurati, come il cloroformio e tetracloruro di carbonio, che hanno grande importanza industriale. Il prezzo del cloro (compresso in forti cilindri di acciaio, che non attacca se è ben secco) è circa di L. 2 al Kg. per piccole quantità. Liquido, in grossi cilindri di circa 60 Kg. si vendeva fino a L. 65 al quintale. In Italia si produssero nel 1915 circa 2230 quintali di cloro liquido nella fabbrica di soda di Bussi ed in questa come nella fabbrica di soda di Brescia, se ne impiegarono quantità molto maggiori per fabbricare ipocloriti.

39. **Acido cloridrico** = HCl. — Se si mescola (come abbiamo detto) un volume di idrogeno con un ugual volume di cloro, e si espone la mescolanza alla luce diretta del sole o di un filo di ma-

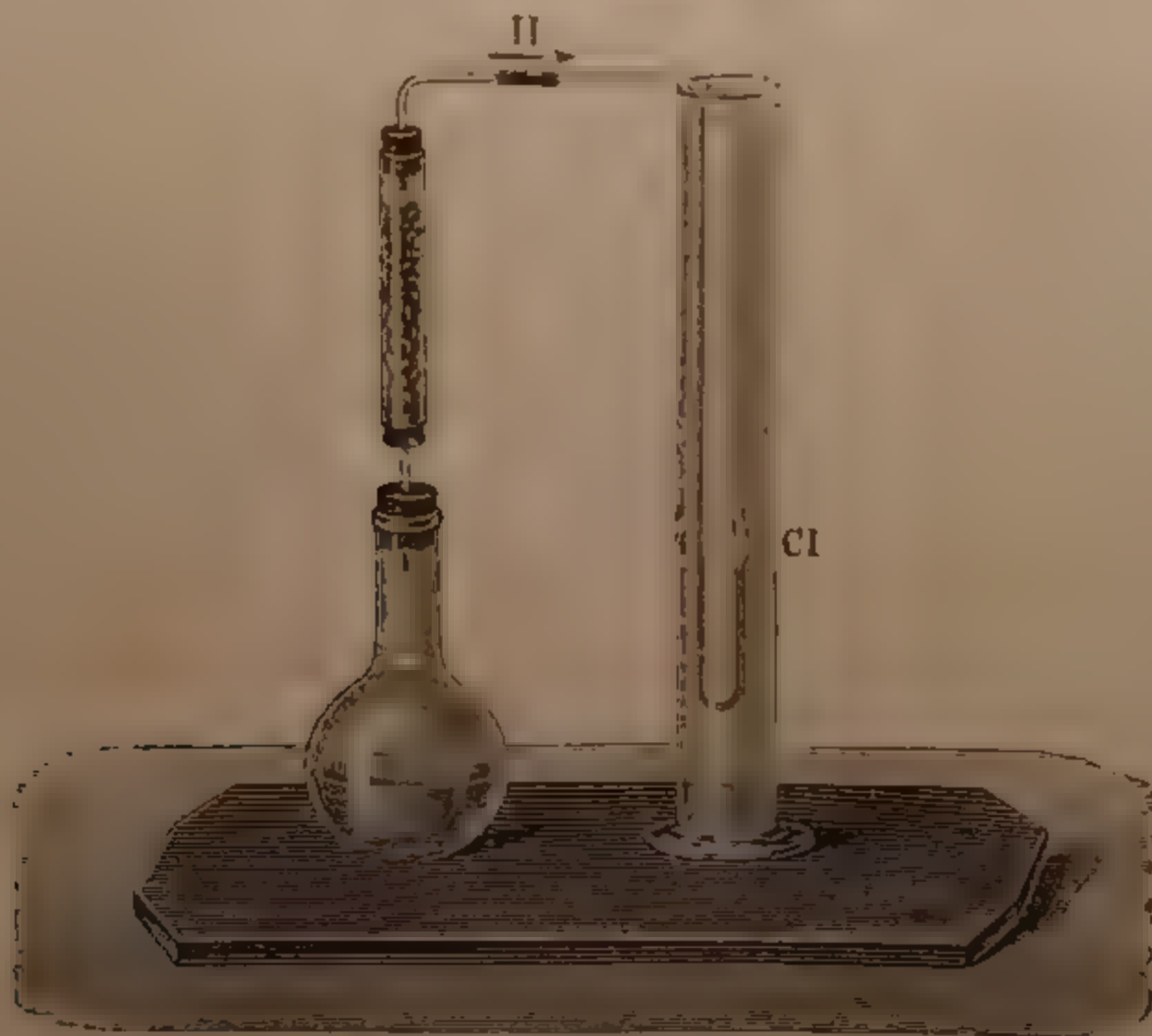



Fig. 55.

gnesio che brucia, avviene una forte esplosione; il cloro si combina con l'idrogeno, formando una sostanza che dicesi *acido cloridrico*.

Si può determinare la formazione dell'acido cloridrico anche facendo bruciare l'idrogeno nel cloro, ovvero il cloro nell'idrogeno, conducendo l'esperienza come mostrano chiaramente le figure 55 e 56.

L'acido cloridrico era conosciuto fino da tempo antico e portava nomi diversi, (il primo dei quali conserva ancora nell'uso comune) come *acido muriatico*, *spirito di sale*, *acido del sale* ecc. Priestley l'ottenne nel 1772 allo stato gassoso; Berthollet, d'accordo con Lavoisier, lo credeva un composto ossigenato; e fu Davy il primo che ne riconobbe la vera composizione, escludendo che esso contenesse ossigeno.

L'acido cloridrico si prepara nei laboratorî facendo reagire in un matraccio di vetro, provvisto di un tubo di sicurezza e di un tubo di svolgimento, sale comune

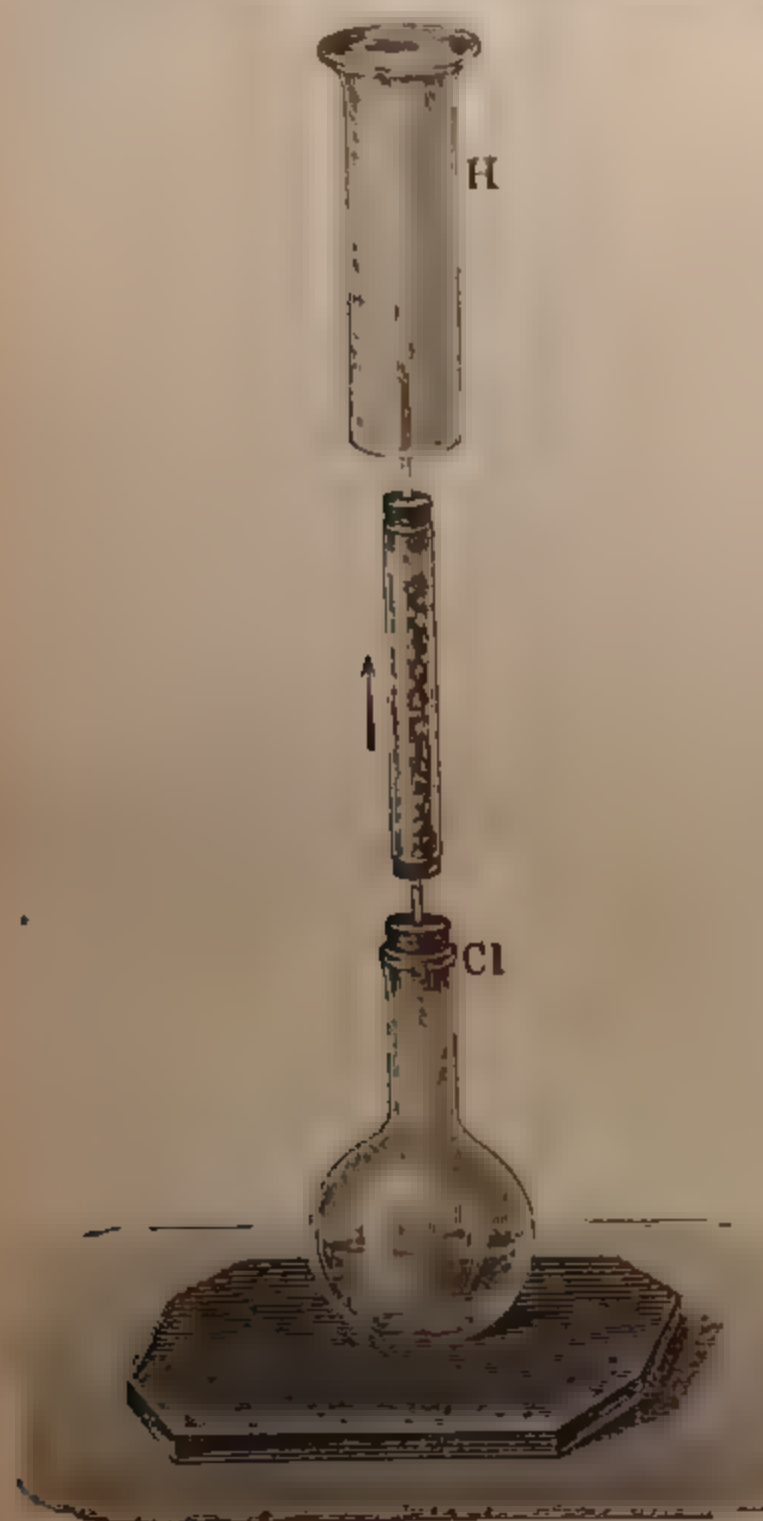
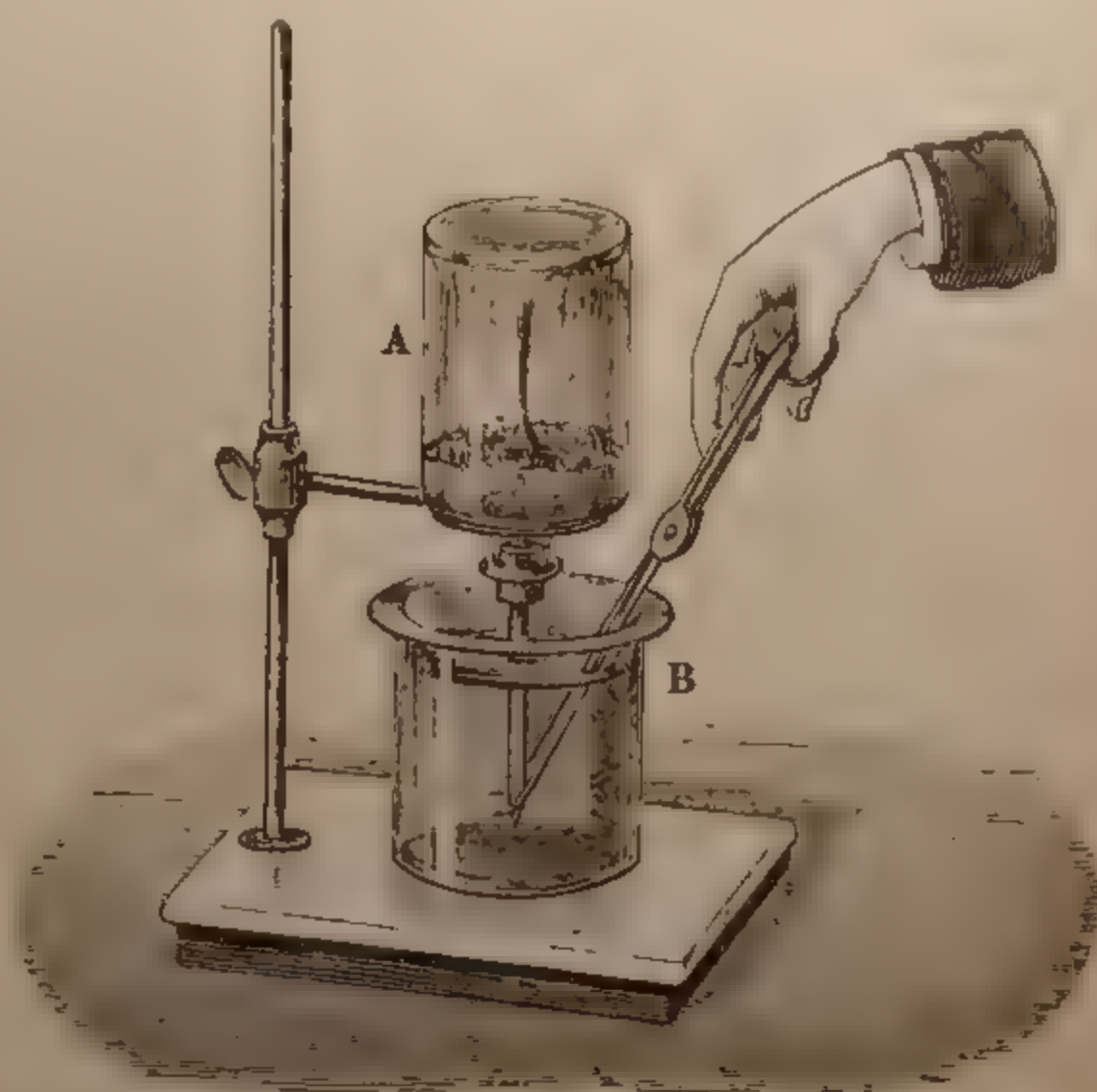



Fig. 56. Fig. 57.

con acido solforico e riscaldando; e la reazione avviene secondo l'equazione seguente:

$$\underset{\text{cloruro di sodio}}{2\,NaCl} + \underset{\text{acido solforico}}{H_2SO_4} = \underset{\text{solfato di sodio}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{acido cloridrico}}{2\,HCl}.$$

L'acido cloridrico gassoso che si svolge vien raccolto sul mercurio, dopo di essere passato per un vaso con pochissima acqua dove si lava, e lascia quel poco di acido solforico, che può per avventura aver trascinato seco. Se si vuole raccogliere il gas secco, bisognerà che traversi anche un recipiente con pomice imbevuta di acido solforico, o con altra sostanza disseccante, per es. cloruro di calcio.

Industrialmente si prepara in modo simile, in apparecchi di terra refrattaria o di ghisa anzichè di vetro; e la sua fabbricazione si unisce ordinariamente a quella dell'acido solforico (che è materia indispensabile alla sua preparazione) e della soda; ne riparleremo perciò a suo tempo. Quello che si ottiene nell'industria è una solu-

zione di acido cloridrico nell'acqua, impura per diverse materie, fra le quali il cloruro di ferro ed il cloro che lo colorano di giallo.

Un solo volume d'acqua a 0° scioglie fino a 500 volumi di gas cloridrico e la soluzione, o meglio l'assorbimento del gas per parte dell'acqua, avviene con molta energia e conseguentemente con grande sviluppo di calore. Introducendo una boccia (A) piena di gas acido cloridrico colla bocca volta in basso e chiusa da un tubo di vetro terminato in punta (fig. 57), in un recipiente pieno d'acqua (B), questa si precipita nell'interno con grande violenza quando si rompe la punta con una pinza, perchè le prime goccie di acqua che vi penetrano sciolgono il gas che riempiva il recipiente, in cui si manifesta perciò una fortissima rarefazione.

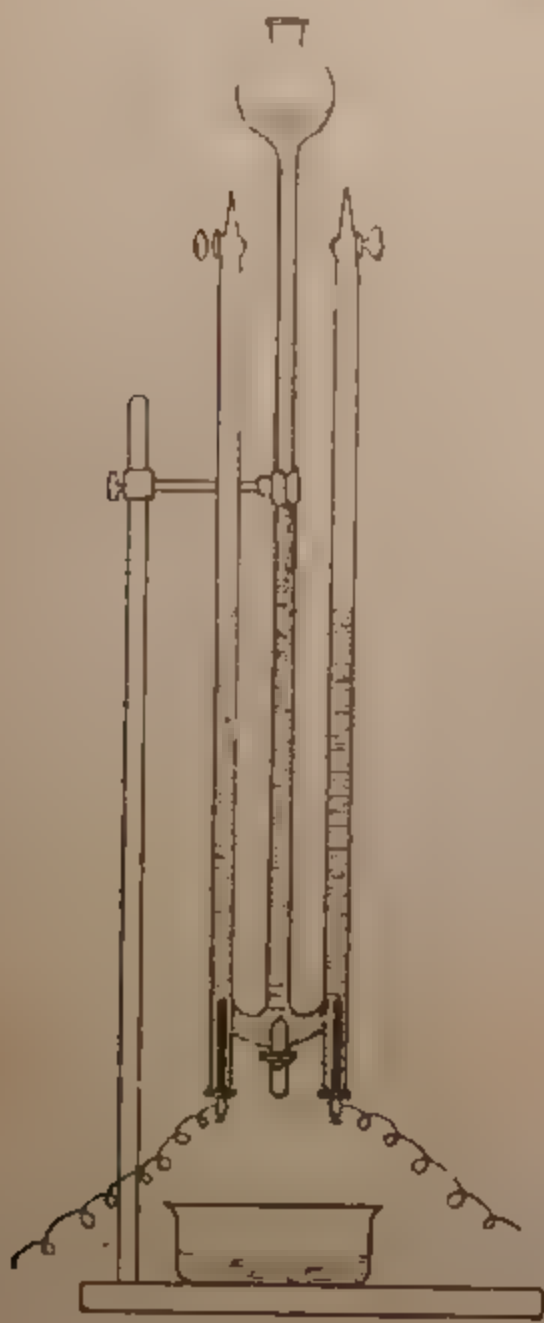
Fig. 58.

Allo stato gassoso non ha colore, ha odore irritante e la sua soluzione ha sapore fortemente acido, anche quando sia molto diluita; fuma fortemente all'aria perchè forma una nebbia col vapor d'acqua in essa contenuto. La sua densità è = 1,269 rispetto all'aria, e = 18,32 rispetto all'idrogeno. Contiene 97,24 % di cloro e 2,76 % di idrogeno. A — 82°,9 si liquefà, ed a — 111°,3 solidifica; alla pressione di 40 atmosfere liquefà anche alla temperatura ordinaria, la sua temperatura critica essendo 51°,8.

La sua soluzione satura ha una densità di 1,21 e contiene 42,4 % in peso di acido cloridrico; è fumante all'aria e senza colore se pura. Questa soluzione perde acido cloridrico di mano in mano che si scalda, e bolle a 110°. Allora il liquido ha la densità di 1,10 e contiene 20 % di acido cloridrico e 80 % di acqua, e distilla senza alterazione *solamente fino a che non varia la pressione*, ciò che prova che non si tratta di un vero composto. Il gas cloridrico non è combustibile, ed anzi estingue la combustione.

Decomponendo per azione della corrente elettrica una soluzione concentrata di acido cloridrico in un voltametro con elettrodi di carbone (fig. 58) (affinchè non vengano attaccati dal cloro) si ottiene al polo positivo cloro ed al negativo idrogeno in volumi eguali. [1]

Usi e produzione. — L'acido cloridrico serve oltre che alla preparazione del cloro, anche per la preparazione del cloruro ammonico, dell'anidride carbonica, nella purificazione del carbone d'ossa, per la lavorazione di alcuni minerali

[1] La soluzione si rende conduttrice con un poco di cloruro di sodio e *quando il liquido è saturo di cloro*, che si svolge per l'azione della corrente elettrica al polo positivo, si toglie per mezzo del rubinetto posto alla base del voltametro la soluzione contenuta nel terzo ramo di quello, affinchè la pressione esercitata dal liquido non aumenti la solubilità del cloro.

di rame, nella zincatura [illegible] in [illegible]
in l'Europa oltrepassò nel 19[illegible] [illegible]
sola Inghilterra [illegible] mila tonnellate; in Italia la produzione [illegible]
fu di oltre 18 mila tonnellate per un valore di L. 1.247.775. Il prezzo della so-
luzione impura commerciale a [illegible] di HCl era di [illegible] L. [illegible]

40. **Azione dell'acido cloridrico sui metalli, ossidi e idrati.** — Se nella soluzione dell'acido cloridrico si introduce un metallo; per es. zinco o ferro, questo si scioglie con effervescenza e si svolge idrogeno. La reazione avviene secondo l'equazione:

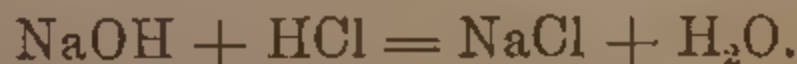
$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2\,.$$

In soluzione rimane un nuovo composto che se è formato dalla unione del cloro dell'acido col metallo e che si chiama *cloruro di zinco*; è avvenuto, cioè, uno scambio fra l'idrogeno dell'acido e il metallo. Il cloruro risultante è perfettamente identico al composto che si ottiene per la combinazione diretta dello zinco col cloro gassoso. Può considerarsi come formato da due molecole di acido cloridrico in cui i due atomi di H sono sostituiti da un atomo di zinco e, come tutti i composti che derivano dalla sostituzione dell'idrogeno di un acido con un metallo, appartiene alla classe dei ***sali***.

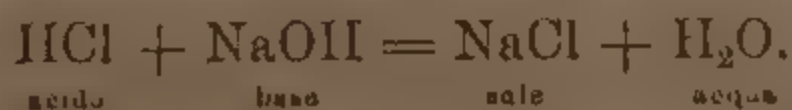
Lo stesso composto si produce anche per l'azione dell'ossido e dell'idrato metallico, sull'acido cloridrico; soltanto adoperando gli ossidi, anzichè svilupparsi idrogeno si forma acqua; per la combinazione dell'idrogeno dell'acido con l'ossigeno degli ossidi. La seguente equazione mostra come avviene la reazione, e come la quantità di H e di O che si svolgono, *si trovano appunto nelle proporzioni stechiometriche necessarie a produrre acqua*:

$$Na_2O + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O.$$

Cogli idrati la reazione si compie in modo analogo:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O.$$

41. **Acidi, basi e sali.** — Abbiamo indicato come gli ossidi e specialmente idrossidi metallici abbiano proprietà, che abbiamo chiamato *proprietà basiche*, contrarie a quelle degli acidi (v. pag. 65).

Possiamo ora dall'esempio dell'acido cloridrico desumere alcune regole generali. *Gli **acidi** reagendo coi **metalli** dànno origine ai **sali*** mentre si svolge l'*idrogeno*; e gli stessi acidi reagiscono anche più facilmente *colle **basi** dando origine ai **sali***, composti che non posseggono la proprietà nè degli uni nè delle altre e si dicono perciò sostanze *neutre*. Può così riconoscersi quando sopra una soluzione di una base (ad es. idrato di sodio) si sia aggiunta la quantità esatta di acido (es. acido cloridrico) necessaria per compiere la reazione:

$$\underset{\text{acido}}{HCl} + \underset{\text{base}}{NaOH} = \underset{\text{sale}}{NaCl} + \underset{\text{acqua}}{H_2O}.$$

Ciò avviene in generale quando le carte di laccamuffa non cambiano più colore, e la soluzione ha *reazione neutra*. Dicesi perciò

neutralizzare un acido con una base e viceversa quando ad una delle due sostanze si aggiunga l'altra nel rapporto esatto per formare un sale neutro.

Prima di andare oltre, descriviamo i più importanti cloruri di quei metalli che già conosciamo. Questi si possono preparare tutti per l'azione dell'acido cloridrico sugli ossidi o sugli idrati, secondo equazioni simili a quelle che abbiamo dato di sopra.

Cloruro di sodio — $NaCl$. — Il cloruro sodico è diffusissimo in natura, ed è conosciuto sotto il nome di *sale marino* o *sal gemma*, secondo il suo stato naturale. Si depura il sale mediante ripetute cristallizzazioni. Il cloruro sodico cristallizza in cubi anidri, che decrepitano al calore per poca acqua interposta. Al calor rosso fonde; a maggior temperatura si volatilizza. È assai solubile nell'acqua (36 % a 0°). Aumentando la temperatura la solubilità cresce pochissimo. (Vedi la tavola a pag. 14).

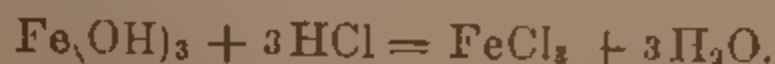
Cloruro di potassio — KCl. — Il cloruro potassico si trova cristallizzato in cubi, e forma il minerale detto *silvinite*. È abbondante nei giacimenti saliferi di Stassfurt in Turingia (Germania): è inalterabile all'aria, è senza colore, di sapore salato, assai solubile nell'acqua. Per la solubilità v. tavola citata.

Cloruro di calcio = $CaCl_2$. — È il prodotto dell'azione dell'acido cloridrico su alcuni composti di calcio, e specialmente, sul marmo, che è carbonato di calcio. È solubilissimo nell'acqua. Cristallizza in prismi trasparenti della composizione $CaCl_2 . 6H_2O$: i suoi cristalli sono deliquescenti. A 200° diventa anidro e in questo stato è talmente avido di acqua, che viene adoperato negli essiccatori per asciugare i corpi umidi, e negli apparecchi adatti per disseccare i gas.

Cloruri di ferro. — Si conoscono due cloruri, che corrispondono rispettivamente agli ossidi ferroso e ferrico. **Cloruro ferroso** = $FeCl_2$. — Si ottiene sciogliendo il ferro nell'acido cloridrico, evitando il contatto dell'aria. Si può preparare anche dall'ossido o dall'idrato ferroso:

$$Fe(OH)_2 + 2HCl = FeCl_2 + 2H_2O.$$

Il cloruro ferroso è verde azzurrognolo, cristallizza in prismi monoclini, con 4 molecole di acqua ($FeCl_2 . 4H_2O$). È solubilissimo nell'acqua, e molto alterabile all'aria. **Cloruro ferrico** = $FeCl_3$. — Si prepara questo cloruro scaldando forte il ferro in una corrente di gas cloro; e si ottiene allora sublimato in scaglie di color verde-bruno lucenti. Si dice ferrico, perchè si ottiene dall'ossido, o più facilmente dall'idrato ferrico, per azione dell'acido cloridrico:

$$Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O.$$

Il cloruro ferrico è solubilissimo nell'acqua; la soluzione è intensamente gialla; cristallizza con 6 molecole di acqua.

Cloruri di rame. — Si conoscono due cloruri, che si ottengono, come i cloruri di ferro, dai due ossidi corrispondenti. Il **cloruro ramoso** = $CuCl$ è insolubile nell'acqua: sta disciolto solo in un eccesso di acido cloridrico: la sua soluzione è instabile all'aria. Il **cloruro ramico** = $CuCl_2$ è solubile, verde cristallizzabile in prismi romboidali con 2 molecole di acqua.

Gli elementi che andiamo a studiare hanno molta analogia col cloro, e formano coll'idrogeno e coi metalli composti analoghi.

42. **Bromo.** $Br = 79,92$. — Il bromo è un elemento scoperto nel 1826 da Balard. Si trova nelle acque del mare, nelle ceneri delle piante marine e nei depositi salini di Stassfurt, combinato col sodio e con altri metalli. Si prepara analogamente al cloro, facendo reagire il *bromuro di sodio*, ovvero il *bromuro di potassio* con acido solforico e biossido di manganese. Si ottiene anche dal *bromuro* per azione diretta del cloro:

$$2NaBr + Cl_2 = 2NaCl + Br_2.$$

Più comunemente oggi si trattano i bromuri con clorato potassico ed acido solforico per mettere in libertà il bromo i cui vapori vengono condensati in appositi apparecchi:

$$3\,MgBr_2 + KClO_3 + 3\,H_2SO_4 = 6\,Br + KCl + 3\,MgSO_4 + 3\,H_2O.$$

Nel 1907 la produzione di bromo in America fu di libbre [illegible] per un valore di 195.281 dollari. In Germania (Stassfurt) superò le [illegible] tonn.

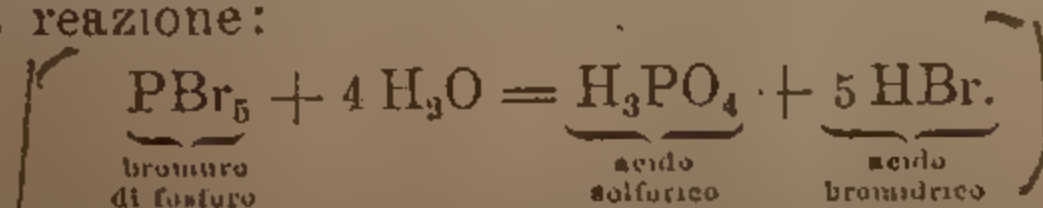
L'importazione italiana nel 1909 fu di quintali 281 per L. [illegible]; nel 1917 discese a quintali 52 del valore di L. 208 000. Si impiega per prodotti fotografici (lastre e carte sensibili) e farmaceutici.

È il sólo metalloide liquido conosciuto. È rosso-bruno, molto pesante: infatti la sua densità è + 3,188 a 0° (acqua = 1); cristallizza a — 7°,5; bolle a 59°, emette vapori irritantissimi; macchia la pelle e la corrode; si scioglie in 33 parti d'acqua colla quale si unisce formando un idrato cristallizzabile ($Br_2 . 8\,H_2O$). Si scioglie nell'etere e nel solfuro di carbonio colorando il solvente in giallo-rossastro. A temperature molto basse (— 250°) diviene incoloro.

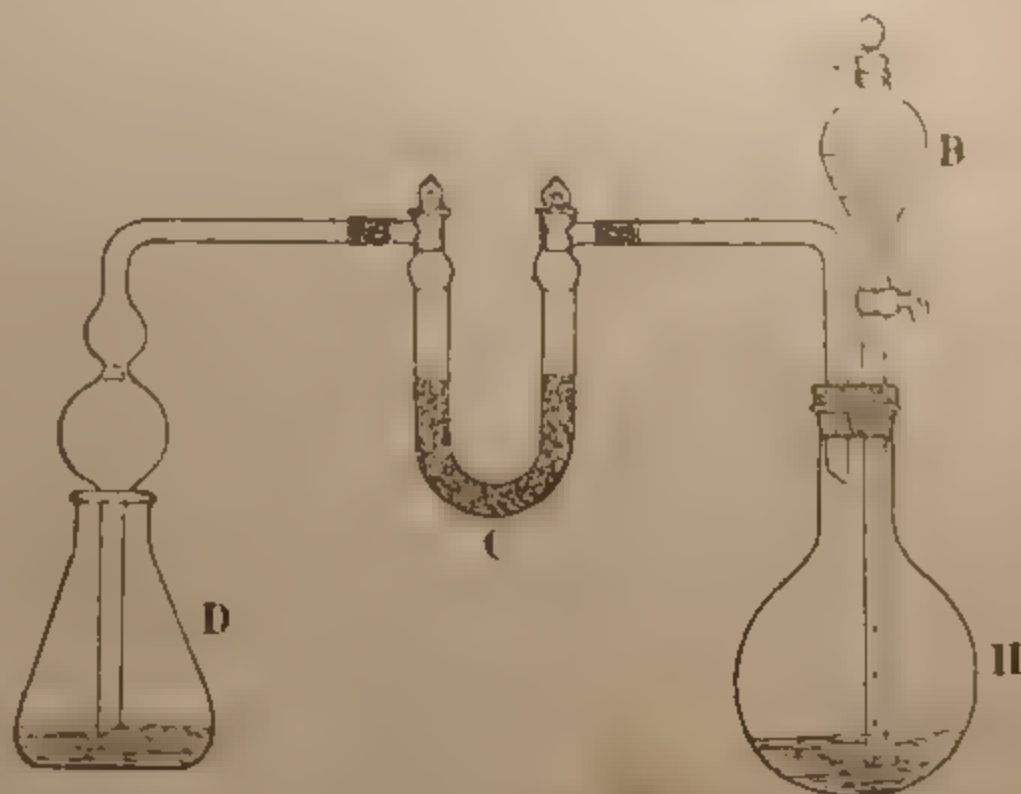
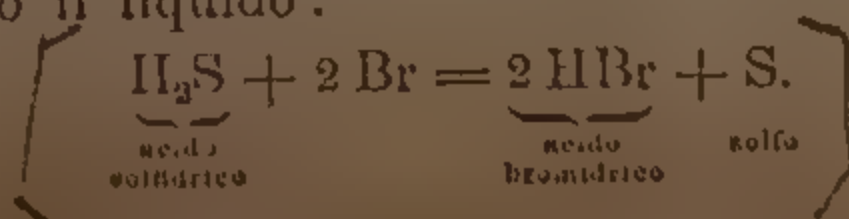
Fig. 59.

Il bromo ha minore affinità per l'idrogeno del cloro, ed una azione scolorante e disinfettante, assai minore di questo.

Coll'idrogeno forma **acido bromidrico**, che si può ottenere per la diretta combinazione del bromo gassoso con un uguale volume di idrogeno in presenza della spugna di platino riscaldata. Si prepara comunemente facendo sgocciolare con precauzione, il bromo sul fosforo rosso nell'acqua, in un apparecchio come quello rappresentato dalla figura 59; si forma dapprima pentabromuro di fosforo, che reagendo coll'acqua dà luogo alla reazione:

$$\underbrace{PBr_5}_{\text{bromuro di fosforo}} + 4\,H_2O = \underbrace{H_3PO_4}_{\text{acido solforico}} + \underbrace{5\,HBr.}_{\text{acido bromidrico}}$$

Il bromo sgocciola dall'imbuto a rubinetto B nel pallone H in cui trovasi il fosforo rosso sospeso nell'acqua, il gas HBr che svolgesi insieme a poco bromo, passa nel tubo ad U (C) dove sono dei pezzetti di fosforo umido ed il gas acido bromidrico puro si scioglie nell'acqua contenuta nel matraccio D.

Si prepara anche una soluzione di acido bromidrico facendo traversare da una corrente di idrogeno solforato gassoso del bromo che si trovi sotto l'acqua. Si libera contemporaneamente zolfo, che si separa poi filtrando il liquido:

$$\underbrace{H_2S}_{\text{acido solfidrico}} + 2\,Br = \underbrace{2\,HBr}_{\text{acido bromidrico}} + \underbrace{S.}_{\text{zolfo}}$$

L'acido bromidrico contiene 98,76 % di bromo e 1,24 % di idrogeno; è, come l'acido cloridrico, un gas senza colore, a — 65 diventa liquido, e a — 85°,5 solido. È solubilissimo nell'acqua, e tale soluzione costituisce un liquido senza colore, fumante all'aria. In un litro di acqua a 0° si sciolgono 600 litri di acido bromidrico gassoso.

Il cloro scompone l'acido bromidrico, mettendo in libertà il bromo, e formando l'acido cloridrico.

L'acido bromidrico coi metalli, con gli ossidi e con gli idrati si comporta analogamente all'acido cloridrico, producendo *bromuri*.

43. **Iodio.** I = 126,92. — È un elemento che accompagna il bromo nelle acque minerali, nelle ceneri delle piante marine: e in qualche caso, come nelle alghe, è contenuto in una certa abbondanza. Si trova in minime quantità nel pulviscolo atmosferico e nelle acque del mare, specialmente fissato da microrganismi. Si trova (sempre combinato) anche nel nitro del Cile, da cui oggi si estrae come prodotto secondario in grande quantità. (Vedi in seguito a *nitrato di sodio*). Fu scoperto nel 1812 da Courtois; e venne riconosciuto come elemento da Davy e da Gay-Lussac (1813).

Si estrae l'iodio dalle ceneri delle alghe (dette *varecs* in Francia) lisciviandole e trattandone le acque di lavatura col cloro, che sposta l'iodio il quale si depone in polvere, e si può avere puro poi per sublimazione. Si prepara anche dagli ioduri metallici con acido solforico e biossido di manganese come il cloro e il bromo:

$$2\,KI + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = MnSO_4 + K_2SO_4 + 2\,H_2O + I_2.$$

L'iodio è solido alla temperatura ordinaria. Quando è puro si presenta cristallizzato (per sublimazione) in forma di cristalli tabulari, rombici, lucenti, grigio azzurrognoli dotati di lucentezza metallica. Anche alla temperatura ordinaria manda vapori. Fonde a 114°,2 e bolle a 189°, emettendo bellissimi vapori violetti. Il suo peso specifico allo stato solido è = 4,95. Si scioglie in piccolissima quantità nell'acqua; meglio assai si scioglie nell'alcol e nell'etere; queste soluzioni sono colorite di giallo-bruno. Il solfuro di carbonio ed il cloroformio lo sciolgono colorandosi di un bel violetto; e per evaporazione del solvente l'iodio si depone in ottaedri trimetrici.

La densità del vapore varia molto con la temperatura; così mentre fino a 600° è = 8,72 circa (rispetto all'aria = 1) aumentando la temperatura diminuisce, finchè a 1500° è = 4,5. Un fenomeno simile avviene per il bromo, e si spiega colla lenta scomposizione o *dissociazione* della molecola biatomica in atomi liberi ($I_2 = 2\,I$).

Coll'amido l'iodio libero (non i suoi composti) dà un'intensa colorazione azzurra dovuta ad uno stato di soluzione (*solida*), che il cloro od il riscaldamento fanno scomparire.

Usi e produzione. — Nell'industria si prepara l'iodio dalle materie prime sopra ricordate utilizzando le acque madri avanzate dalla cristallizzazione delle materie saline più abbondanti. Queste acque madri ricche di ioduri si distillano in presenza di MnO_2 ed H_2SO_4 con varî metodi, ovvero se ne precipita l'iodio allo stato di ioduro di rame CuI. (Vedi anche a *nitrato di sodio*).

La produzione [illegible] di iodio [illegible] America di circa 560 000 kg. Nel [illegible] iodio. Il suo prezzo era di circa [illegible] in grande quantità nelle fabbriche di colori d'anilina, [illegible] medicina come *tintura* (soluzione alcoolica) e nei suoi composti [illegible] mente), nonchè per la preparazione di molti suoi composti organici, [illegible] formio, iodolo ecc., serve anche per preparati fotografici. L'importazione [illegible] di iodio nel 1915 fu di q. 959 per L. 1.795 000 e nel 1917 di [illegible] 2 milioni di lire.

L'iodio si combina esso pure direttamente coll'idrogeno, in presenza della spugna di platino, formando **acido iodidrico** — HI. È questo un gas senza colore, solubilissimo nell'acqua che si ottiene anche facendo reagire il triioduro di fosforo con acqua. Manda fumi all'aria; liquefà a — 35°,7 formando un liquido incoloro, e solidifica a — 51°. La soluzione di acido iodidrico si prepara (analogamente a quella di acido bromidrico) facendo gorgogliare idrogeno solforato in acqua in cui si trovi sospeso iodio.

L'acido iodidrico è un composto non molto stabile; allo stato di gas appena scaldato comincia a dissociarsi nei suoi elementi, ed anche a temperatura ordinaria all'aria si scompone liberandosene iodio, secondo la equazione:

$$2\,HI + O = H_2O + 2\,I.$$

Il cloro e il bromo scompongono ugualmente l'acido iodidrico mettendone in libertà l'iodio. Molti composti ossigenati, sono decomposti dall'acido iodidrico, venendo, come si dice, ridotti: così l'acido solforico si riduce in anidride solforosa e acqua:

$$\underset{\text{acido solforico}}{H_2SO_4} + 2\,HI = I_2 + \underset{\text{anidride solforosa}}{SO_2} + 2\,H_2O.$$

Analogamente si comporta l'acido bromidrico. *È questa la ragione per cui* HBr *ed* HI *non possono ottenersi come* HCl, *trattando con* H_2SO_4 *i bromuri e gli ioduri.* L'acido iodidrico attacca anche il mercurio, per cui non può raccogliersi (come HCl) allo stato di gas sul mercurio stesso. La sua composizione centesimale è la seguente: Iodio 99,205 %; idrogeno 0,785 %.

44. **Fluoro.** F = 19. — Il fluoro si conosce bene allo stato libero solo da tempo assai più recente. In natura esiste combinato col calcio nella *fluorina* o *spato fluore*; si trova poi in piccola quantità nelle ossa degli animali, e in varî minerali e rocce. Il suo peso atomico è = 19, dedotto dalle sue combinazioni. Moissan l'ottenne nel 1886 decomponendo colla corrente elettrica l'acido fluoridico fortemente raffreddato e reso conduttore sciogliendovi alquanto fluoruro potassico in un apparecchio (fig. 60) di platino allegato col 10 % d'iridio (unica lega metallica che non sia da esso attaccata) chiuso alla parte superiore coi tappi FF di spato fluore. Egli trovò che è un gas leggermente colorato in verde che si combina anche all'oscuro coll'idrogeno, e con quasi tutti i metalli od i metalloidi conosciuti.

In seguito, approfittando dell'osservazione che l'acido fluoridrico perfettamente anidro non intacca il rame, lo stesso Moissan

potè costruire un apparecchio assai grande capace di fornire uno sviluppo regolare di diversi litri di fluoro all'ora. Potè così osservare che il fluoro decompone l'acqua alla temperatura ordinaria con formazione di acido fluoridrico ed ozono. La produzione di ozono raggiunge una concentrazione del 14 %, vale a dire è questo il metodo con cui può ottenersi allo stato di maggior concentrazione questo energico ossidante.

Il fluoro liquefà a — 187° ed in queste condizioni non intacca più il vetro; ma quando si innalza la temperatura, e il fluoro ritorna

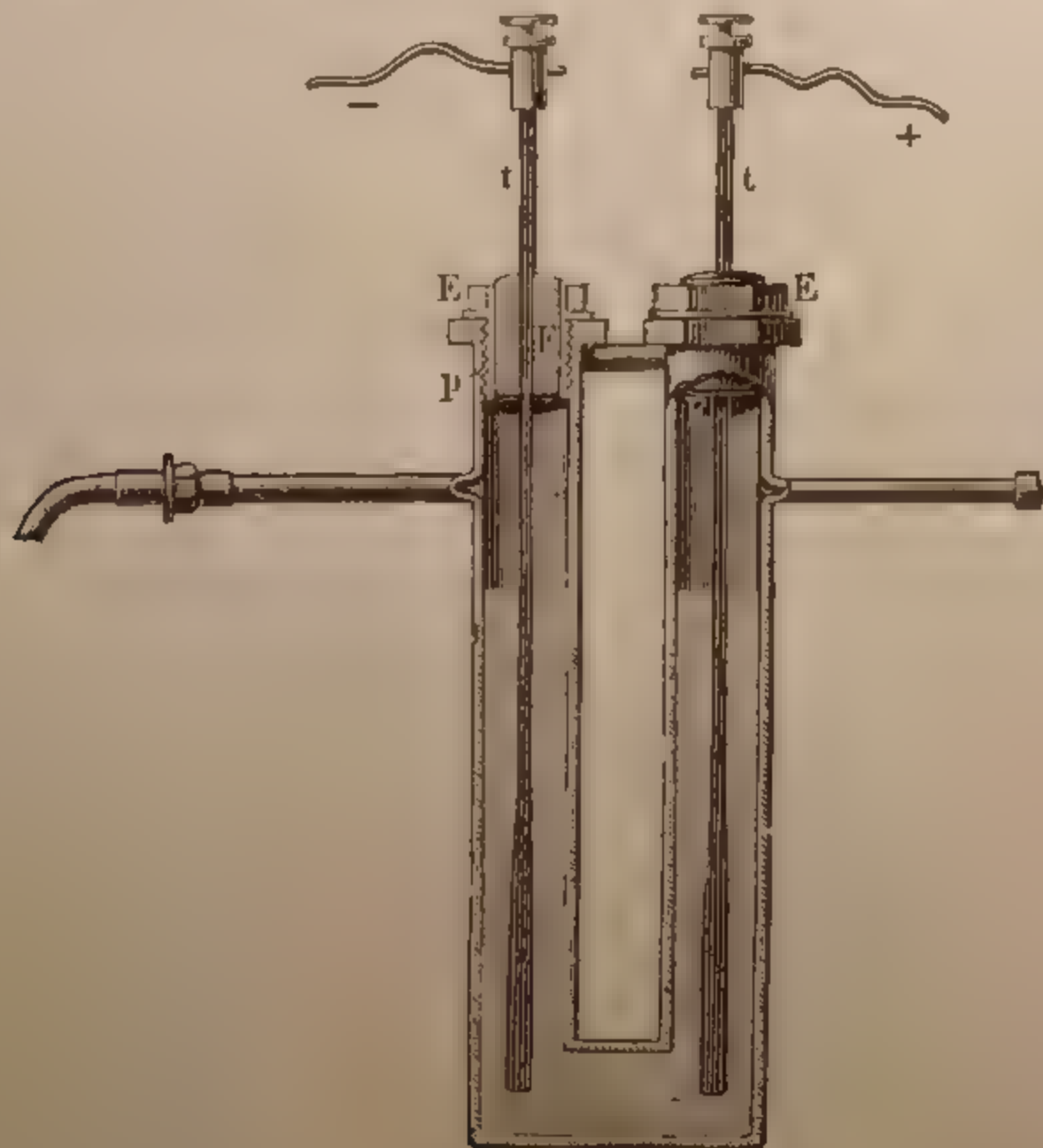
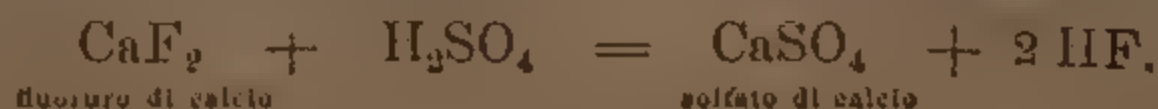



Fig. 60.

gassoso, i recipienti di vetro sono ben tosto intaccati. Però il fluoro così ottenuto contiene tracce di acido fluoridrico, di cui si può privarlo raffreddandolo fortemente per mezzo dell'ossigeno liquido: in tal maniera l'acido fluoridrico si separa completamente per solidificazione e il fluoro così purificato non attacca più il vetro a temperatura ordinaria e nemmeno riscaldato a 100°; onde può conservarsi in tubi di vetro resistenti e chiusi alla lampada. Con questo mezzo il Moissan potè fare importanti esperienze sulla combustione del fluoro in varî gas e dedurne resultati di grande importanza per la conoscenza di questo elemento.

45. **Acido floridrico** = HF. — Si ottiene decomponendo il fluoruro di calcio o fluorina (CaF_2) con acido solforico. L'operazione conviene farla in apparecchio di piombo, perchè l'acido fluoridrico corrode il vetro. La reazione che avviene è la seguente:

$$\underset{\text{fluoruro di calcio}}{CaF_2} + H_2SO_4 = \underset{\text{solfato di calcio}}{CaSO_4} + 2\,HF.$$

L'acido fluoridrico anidro e puro è liquido, scorrevole, senza colore, manda fumi all'aria, bolle a + 19,5°; solidifica a — 102°,5 ed ha la densità = 0,9879 (acqua = 1). Contiene il 94,74 % di fluoro ed il 5,26 % di idrogeno. Si scioglie facilmente nell'acqua ed ordinariamente è la sua soluzione acquosa che si impiega, perchè l'acido anidro è estremamente volatile. È una sostanza fortemente corrosiva che scompone i corpi organici e attacca i metalli tutti, tranne l'iridio, l'oro, il platino e il piombo. Corrode il vetro, reagendo con l'anidride silicica e forma fluoruro di silicio volatile, come vedremo meglio in seguito. Per questa sua proprietà era assai usato in addietro per la incisione sul vetro, che si può eseguire nel modo seguente: si spalma il vetro di uno strato sottile di cera; vi si traccia il disegno con una punta, poi si espone la lastra ai vapori dell'acido fluoridico: l'acido intacca le parti del vetro scoperte dalla punta e il disegno rimane inciso nel vetro stesso. I suoi vapori sono assai dannosi alla respirazione, perciò a questo metodo di incisione sul vetro, si vanno sempre più sostituendo i processi meccanici.

La molecola dell'acido fluoridrico corrisponde alla formola HF a temperatura superiore ad 88°; ma a temperatura inferiore contiene anche molecole doppie H_2F_2, come si deduce dalla densità del suo vapore. In relazione a questo fatto i fluoruri alcalini possono combinarsi con una molecola di HF formando i così detti *fluoridrati*. (Es.: KF . HF *fluoridrato potassico*).

46. **Composti ossigenati degli alogeni.** — Il cloro ha una debole affinità per l'ossigeno, e si combina con esso soltanto coll'intervento di forti basi, le quali alla lor volta si combinano con gli acidi prodotti formando *sali*, come ora vedremo.

I composti del cloro coll'ossigeno, che si possono ottenere solo per via indiretta, sono detti ***anidridi*** poichè ricevono tal nome quegli ***ossidi che combinandosi all'acqua formano acidi*** e che dagli acidi stessi possono ottenersi per eliminazione di idrogeno ed ossigeno nelle proporzioni stechiometriche da formare acqua.

E poichè abbiamo già detto che quando l'idrogeno degli acidi è sostituito dai metalli si formano i corrispondenti *sali*, così ad ogni acido ossigenato del cloro corrisponderanno tanti sali quanti sono le basi a cui è capace di combinarsi.

Ecco il quadro dei composti ossigenati del cloro in cui scegliamo come esempio dei sali, il sale potassico corrispondente ad ogni acido:

anidridi		ossiacidi		sali corrispondenti			
ipoclorosa	$= Cl_2O$	ipocloroso	$= HClO$	ipoclorito	di	potassio	$= KClO$
clorosa	$= Cl_2O_3$ (?)	cloroso	$= HClO_2$	clorito	»	»	$= KClO_2$
~~cloroso-clorica~~	~~$= Cl_2O_4$~~	—	—	—			—
clorica	$= Cl_2O_5$ (?)	clorico	$= HClO_3$	clorato	»	»	$= KClO_3$
perclorica	$= Cl_2O_7$	perclorico	$= HClO_4$	perclorato	»	»	$= KClO_4$

Anidride ipoclorosa $= Cl_2O$. — Si ottiene mediante una corrente di cloro secco, che si fa passare a bassa temperatura sopra l'ossido giallo di mercurio, secondo l'equazione:

$$2\,HgO + 2\,Cl_2 = HgO\,.\,HgCl_2 + Cl_2O.$$

L'apparecchio da adoprarsi è rappresentato [illegible] da cui si svolge il cloro che si lava in B e si di[illegible] tubo *ab* sta l'ossido di mercurio (ottenuto [illegible] circa 300°), l'anidride ipoclorosa formatasi, si cond[illegible] raffreddato, in forma di liquido rosso brun[illegible] posti ossigenati del cloro, questa anidride [illegible] con esplosione, in gas cloro e ossigeno. [illegible] ricolosa.

La composizione dell'anidride ipoclorosa [illegible] porre lentamente per debole riscaldamento in una [illegible] mercurio ($2\,Cl_2O = 2\,Cl_2 + O_2$); facendo poi assorbire il [illegible]

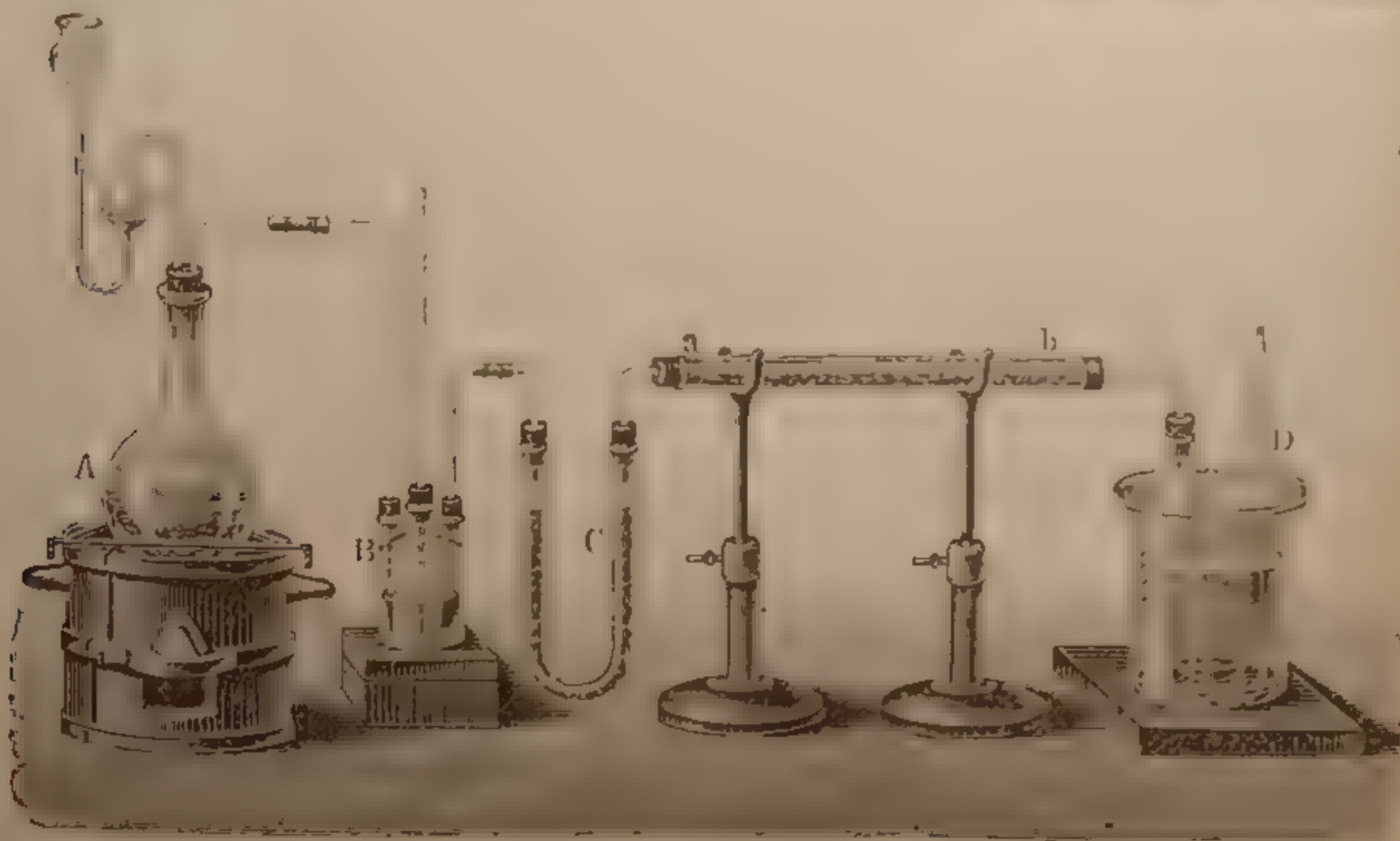
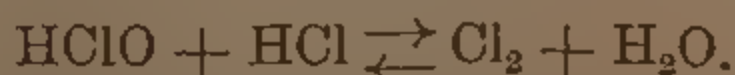



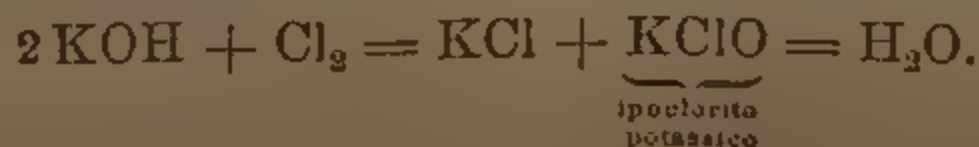
Fig. 61.

potè determinare che si erano formati 2 volumi di Cl ed uno di O; ciò che corrisponde alla formola Cl_2O. Coll'acqua forma acido ipocloroso:

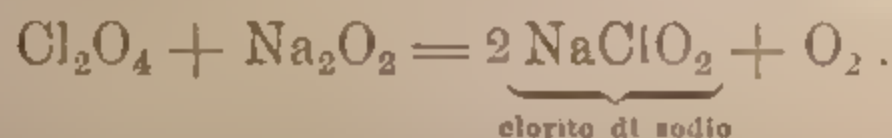
$$Cl_2O + H_2O = 2\,HClO.$$

L'acido ipocloroso $= HClO$ si prepara facendo passare una corrente di cloro in un recipiente che contenga sospeso nell'acqua un poco di ossido di mercurio precipitato di recente. L'acido rimane disciolto nell'acqua, mentre si forma un ossicloruro di mercurio insolubile ($HgO \,.\, HgCl_2$). La soluzione ha colore rosso-giallastro e odore che ricorda quello del cloro. Si scompone facilmente in acqua e cloro specialmente per azione dell'acido cloridrico:

$$HClO + HCl \rightleftarrows Cl_2 + H_2O.$$

Quando si fa agire una corrente di gas cloro in una soluzione diluita e fredda di idrato sodico o potassico si ottiene il relativo cloruro, misto ad un sale che dicesi *ipoclorito* (corrispondente all'acido ipocloroso), secondo l'equazione:

$$2\,KOH + Cl_2 = KCl + \underbrace{KClO}_{\text{ipoclorito potassico}} = H_2O.$$

Notissimo fra tutti i sali dell'acido ipocloroso è l'ipoclorito di calcio, che preparasi industrialmente per azione del cloro sull'idrato di calcio, e deve il suo potere disinfettante e scolorante appunto alla facile sua scomponibilità, ed al cloro che se ne svolge. Il prodotto industriale è noto col nome di *cloruro di calce* (vedi composti del *calcio*).

Anidride clorosa = Cl_2O_3 ed **acido cloroso** = $HClO_2$. — Non sono ancora conosciuti per lo meno allo stato di purezza. Sono invece noti i loro sali che diconsi *cloriti*. Preparasi, ad esempio, il clorito di sodio per azione del perossido di sodio sulla soluzione di perossido di cloro, secondo l'equazione:

$$Cl_2O_4 + Na_2O_2 = 2\underbrace{NaClO_2}_{\text{clorito di sodio}} + O_2\,.$$

Il biossido di cloro (ClO_2) detto anche *ipocloride*, *perossido di cloro* o *anidride cloroso-clorica* ($Cl_2O_4 = 2\,ClO_2$), si prepara per l'azione dell'acido solforico a freddo sul clorato di potassio, secondo la equazione:

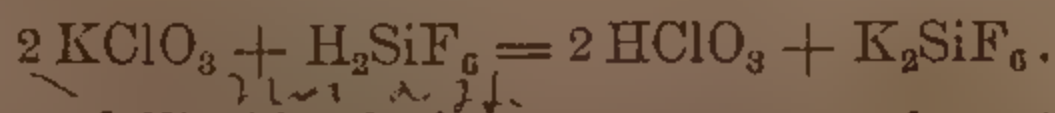
$$3\,KClO_3 + 3\,H_2SO_4 = HClO_4 + 3\,KHSO_4 + H_2O + 2\,ClO_2.\ ^{(1)}$$

È un gas intensamente giallo, con odore quasi aromatico: a — 10° si condensa in un liquido ranciato, la cui densità del vapore corrisponde alla formola ClO_2. È fortemente esplosivo ed energico ossidante, scaldato infatti a 70° si decompone con esplosione in cloro ed ossigeno. Se si fa cadere l'acido solforico concentrato su una mescolanza di clorato di potassio e una sostanza combustibile (amido, carta, zucchero), questa si incendia e deflagra; il fosforo a contatto del ClO_2 brucia perfino sott'acqua. Si eseguisce l'esperienza, mettendo in fondo a un cilindro pieno d'acqua il clorato potassico con pezzetti di fosforo; versandovi poi acido solforico concentrato, per mezzo di un imbuto (fig. 62), il fosforo brucia mandando vivi guizzi di luce. Solubile nell'acqua, cogli idrati alcalini forma il *clorato* (sale dell'acido clorico) e *clorito* (sale dell'acido cloroso); perciò viene chiamato anche anidride cloroso-clorica:

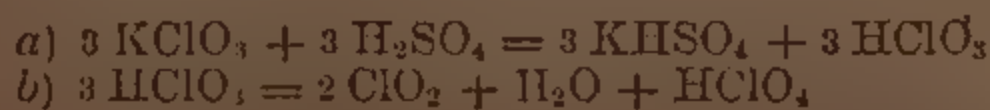
$$2\,KOH + \underbrace{Cl_2O_4}_{\text{anidride cloroso-clorica}} = \underbrace{KClO_2}_{\text{clorito potassico}} + \underbrace{KClO_3}_{\text{clorato potassico}} + H_2O.$$

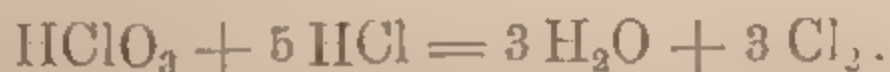
Fig. 62.

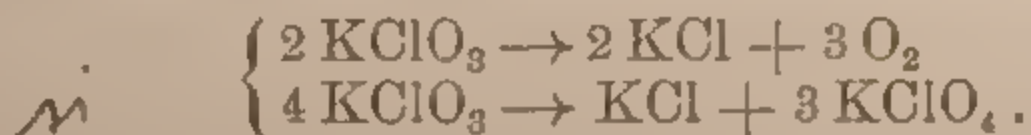
Acido clorico = $HClO_3$. — Si prepara dal clorato potassico mediante l'acido fluosilicico. L'acido clorico rimane disciolto nell'acqua, mentre il fluosilicato potassico insolubile, si precipita:

$$2\,KClO_3 + H_2SiF_6 = 2\,HClO_3 + K_2SiF_6\,.$$

La soluzione dell'acido clorico, concentrata nel vuoto, è un liquido giallo siropposo, che si scompone (V. nota 1 *b*) a 40°.

(1) Si osservi che questa reazione si ottiene in due stadi successivi:

a) $3\,KClO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,KHSO_4 + 3\,HClO_3$
b) $3\,HClO_3 = 2\,ClO_2 + H_2O + HClO_4$

È fortemente ossidante, e misto con vari elementi (zolfo, fosforo ecc.) deflagra anche per mite riscaldamento. L'acido cloridrico lo scompone in acqua e cloro:

$$HClO_3 + 5\,HCl = 3\,H_2O + 3\,Cl_2 .$$

Forma sali assai stabili che diconsi *clorati*, fra i quali notissimo è il clorato potassico, che serve alla preparazione dell'ossigeno. I clorati, difatti, scaldati ad elevata temperatura perdono ossigeno e si convertono in cloruri dando luogo contemporaneamente alle due reazioni:

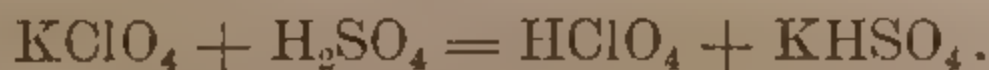
$$\begin{cases} 2\,KClO_3 \rightarrow 2\,KCl + 3\,O_2 \\ 4\,KClO_3 \rightarrow KCl + 3\,KClO_4 . \end{cases}$$

La prima di queste due reazioni è accelerata da diversi catalizzatori (MnO_2, CuO, ecc.), che vengono aggiunti perciò nella preparazione dell'ossigeno (vedi pag. 49).

I clorati alcalini preparansi anche per azione del cloro sopra soluzioni concentrate e calde degli idrati corrispondenti, secondo l'equazione:

$$6\,KOH + 3\,Cl_2 = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O$$

e si separano dal liquido perchè sono poco solubili.

Acido perclorico = $HClO_4$. — Si prepara da uno dei suoi sali il *perclorato potassico*, per mezzo dell'acido solforico distillando poi nel vuoto:

$$KClO_4 + H_2SO_4 = HClO_4 + KHSO_4 .$$

È il più stabile fra gli ossiacidi del cloro. Combinato con 30 % d'acqua forma un liquido senza colore, oleoso, della densità di 1,82, che bolle a 203°, e può distillare, somigliante per l'aspetto all'acido solforico concentrato; col 18 % di acqua forma un'idrato $HClO_4 . H_2O$ che fonde a + 50°. Quando è anidro forma un liquido incoloro, che facilmente esplode, e bolle a 39° a 56 mm.

È anch'esso fortemente ossidante, e può esplodere per il contatto della carta, del legno, di sostanze organiche in generale.

Con forti disidratanti (anidride fosforica) fornisce l'*anidride perclorica* Cl_2O_7, liquido che bolle a 82° e che esplode per urti o per riscaldamento.

I perclorati si formano dai clorati per riscaldamento (vedi sopra): a più elevata temperatura perdono ossigeno convertendosi in cloruri.

Tutti gli ossiacidi del cloro sono monobasici; vale a dire hanno un solo atomo di idrogeno sostituibile dai metalli.

47. *a*) **Composti ossigenati del bromo e iodio.** — Non si conoscono composti contenenti solo bromo ed ossigeno; però il bromo e l'iodio dànno coll'ossigeno ed i metalli (o l'idrogeno), composti analoghi al cloro, e contrariamente a quanto avviene per i composti binari degli alogeni, l'energia di combinazione è massima nell'iodio che sposta il bromo, e questo a sua volta il cloro dai suoi composti ossigenati.

Acido ipobromoso = HBrO. — Si forma per azione del [illegible] sull'ossido di mercurio, e somiglia per le sue proprietà all'acido [illegible]. I suoi sali (*ipobromiti*) si ottengono per azione del bromo sugli idrati [illegible]

Acido bromico = $HBrO_3$. — Si prepara dal bromato di bario mercè l'acido solforico, ovvero trattando con cloro l'acqua di bromo:

$$Br_2 + 5\,Cl_2 + 6\,H_2O = 2\,HBrO_3 + 10\,HCl.$$

Liquido denso, acido, molto solubile nell'acqua, a 100° si scompone in acqua, bromo ed ossigeno. I *bromati* (suoi sali) si comportano al calore come i clorati.

L'***acido ipoiodoso*** e gli ***ipoioditi*** si preparano come i corrispondenti composti del cloro e del bromo, ma sono meno stabili e sono noti solo in soluzione.

Anidride iodica = I_2O_5. — Sostanza bianca, cristallina, che a contatto dell'acqua si converte, alla temperatura ordinaria, in acido iodico; mentre sopra a 170° avviene la reazione inversa:

$$I_2O_5 + H_2O \rightleftarrows 2\,HIO_3.$$

A 300° si scompone in ossigeno e iodio.

Acido iodico = HIO_3. — Bianco cristallizzato. Si ottiene ossidando l'iodio con acido nitrico:

$$\underset{}{3\,I} + \underset{\text{acido nitrico}}{5\,HNO_3} = \underset{\text{acido iodico}}{3\,HIO_3} + \underset{\text{ossido nitrico}}{5\,NO} + H_2O$$

si scompone al calore perdendo acqua e convertendosi nella corrispondente anidride (I_2O_5); può essere privato dell'ossigeno dai riduttori. I suoi sali che diconsi *iodati*, hanno comportamento simile ai clorati.

Si forma l'iodato insieme con l'ioduro di potassio, trattando l'iodio con idrato potassico in soluzione concentrata a caldo:

$$6\,KOH + 3\,I_2 = KIO_3 + 5\,KI + 3\,H_2O$$

l'iodato poco solubile, si separa in buona parte e facilmente dall'ioduro. Dall'iodato poi si ottiene l'acido iodico per mezzo dell'acido solforico, come si fa per l'acido bromico.

Acido periodico = HIO_4. — Si ottiene per azione dell'iodio sull'acido perclorico $2\,HClO_4 + 2\,I = 2\,HIO_4 + Cl_2$. Cristallizza con 2 molecole di acqua, è deliquescente all'aria, e fonde a + 130° a temperatura poco più elevata si scompone in acqua e anidride periodica (I_2O_7), la quale essendo instabile si scinde a sua volta in ossigeno e anidride iodica. Si conosce anche un secondo acido periodico H_5IO_6 resultante dalla combinazione di I_2O_7 con $5H_2O$.

47. *b*) **Composti degli alogeni fra loro** — Sono composti poco stabili come tutte le combinazioni fra elementi assai somiglianti. Ricorderemo: il *cloruro di iodio* ICl, massa cristallina rossa che si ottiene da un eccesso di iodio secco con cloro. Il *tricloruro di iodio* ICl_3 che formasi invece con eccesso di cloro; è giallo, cristallino, poco stabile ed a 25° scomponesi in $ICl + Cl_2$. Il *bromuro di iodio* IBr che si ottiene dagli elementi (I + Br), somiglia per l'aspetto all'iodio, fonde a 36°. Il *pentafluoruro di iodio* IF_5 che si ha per azione dell'iodio sul floururo d'argento, è un liquido incoloro che fuma all'aria, assai stabile.

Riepilogo del gruppo degli alogeni. — Dallo studio dei quattro elementi di cui abbiamo trattato in questo capitolo, si scorge che vi è fra essi molta somiglianza nel modo di comportarsi, mentre la loro energia di combinazione con l'idrogeno e coi metalli diminuisce coll'aumentare del peso atomico. [1] Così nel fluoro è talmente grande,

---

[1] Si ricordi che il fluoro si combina all'idrogeno anche nell'oscurità, il cloro per l'azione di luce intensa, il bromo in presenza della spugna di platino e l'iodio si combina solo incompletamente all'idrogeno anche con tale mezzo.

che è difficile ottenere l'elemento allo stato libero: nel cloro è maggiore che nel bromo e in questo maggiore che nell'iodio; come si rileva dal fatto, che l'uno sposta l'altro dalle rispettive combinazioni (non contenenti ossigeno), in ordine inverso alla grandezza del peso atomico. Nei composti ossigenati invece accade l'inverso; così ad es. si ottiene acido periodico facendo agire l'iodio sull'acido perclorico, ed in genere sono sempre più stabili i composti contenenti l'elemento a peso atomico maggiore, e fra questi, quelli contenenti la maggior quantità di ossigeno.

L'analogia tra questi elementi risulta poi manifesta, quando si considerino le loro combinazioni coll'idrogeno; vale a dire i loro idracidi, ed i corrispondenti sali: floururi, cloruri, bromuri e ioduri.

Si desume il peso atomico di questi elementi dal loro peso specifico allo stato di gas in rapporto all'idrogeno, col quale si combinano volume a volume; in corrispondenza col peso atomico variano le proprietà fisiche:

	Fluoro	Cloro	Bromo	Iodio
Peso atomico. . . .	19	35,46	79,92	126,92
Punto di fusione . .	— 233°	— 102°	— 7°,1	+ 114°,1
Punto di ebollizione.	— 187°	— 33°,6	+ 63°	+ 183°
Densità.	1,108 (liq.)	1,51 (liq.)	3,19 (liq.)	4,93 (solido

Nomenclatura dei composti chimici.

48. **Nomenclatura dei composti binarî.** — I composti binarî, formati dalla combinazione di un metalloide con un metallo, prendono il nome dell'elemento metalloidico colla desinenza *uro* seguito dal nome del metallo. Così il composto di solfo e ferro dicesi *solfuro di ferro*; il composto di cloro e sodio, *cloruro di sodio*; il composto di iodio e mercurio, *ioduro di mercurio* ecc. Quando entrambi i componenti siano metalloidi la desinenza *uro* è data all'elemento in cui questo carattere è più spiccato. Es. *cloruro di zolfo, bromuro di fosforo, cloruro di iodio*, ecc.

Se però uno dei due componenti è l'ossigeno, generalmente si dà al composto il nome di ***ossido*** e quando vi sono diversi ossidi dello stesso elemento si fa precedere questo nome dalle particelle *proto*, *bi*, *tri*, *tetra*, ecc. in ordine alle crescenti quantità di ossigeno, che possono pure indicarsi colle desinenze *oso* ed *ico*.

Il prefisso *per* si dà all'ossido contenente la massima quantità di ossigeno se gode di speciali proprietà. L'acqua ossigenata per es.: è *perossido d'idrogeno*. Così avremo:

Hg_2O ossido mercuroso o protossido di mercurio
HgO ossido mercurico o biossido » »
BaO ossido di bario
BaO_2 biossido o perossido di bario
FeO ossido ferroso o protossido di ferro
Fe_2O_3 ossido ferrico o sesquiossido di ferro.

Ma quando l'elemento con cui l'ossigeno è combinato ha proprietà metalloidiche, e il composto non forma coll'acqua un idrossido con proprietà basiche (vedi pag. 65), ma una sostanza che ha le proprietà degli acidi (come pei composti del cloro già noti (vedi pag. 81), allora si preferisce dare ai composti stessi il nome di ***anidridi***. (¹), Es.:

SO_2	biossido di solfo o meglio	*anidride*		*solforosa*
SO_3	triossido	»	»	» *solforica*
Sb_2O_3	triossido d'antimonio	»	»	» *antimoniosa*
Sb_2O_5	pentossido	»	»	» *antimonica.*

Quando vi sono diverse anidridi si usano anche i prefissi *ipo* e *per*, che indicano rispettivamente minore o maggior quantità di ossigeno, come abbiamo visto per le anidridi del cloro.

Siccome poi la distinzione fra metalli e metalloidi non è assoluta, lo stesso elemento potrà avere dei veri e propri ossidi e delle vere e proprie anidridi, così ad es.:

MnO *ossido manganoso* cui corrisponde l'idrato manganoso $Mn(OH)_2$
Mn_2O_3 » *manganico* » » » manganico $Mn(OH)_3$
MnO_3 *anidride manganica* » » l'acido manganico H_2MnO_4
Mn_2O_7 » *permanganica* » » permanganico $HMnO_4$.

Sappiamo già che alcuni composti binarî dell'idrogeno hanno il nome di acidi (e più precisamente di *idracidi*), e prendono il nome del metalloide da cui sono formati colla desinenza *idrico*. Così HCl, acido cloridrico, HBr, acido bromidrico ecc. I sali di questi acidi — essendo composti binarî — hanno la desinenza *uro*: così i sali corrispondenti all'acido cloridrico sono i *cloruri*, quelli corrispondenti all'acido bromidrico, i *bromuri* ecc.). Talvolta, se le proprietà acide sono meno evidenti o mancano affatto, il composto prende il nome di *idrogeno* seguito da quello dell'altro elemento con desinenza *ato* così: H_2S *acido solfidrico* o *idrogeno solforato* e se il composto ha proprietà basiche prende anche la desinenza *-ina*; PH_3 *idrogeno fosforato* o *fosfina*; AsH_3 *idrogeno arseniato* (o *arsenicale*) o *arsina* ecc. (²)

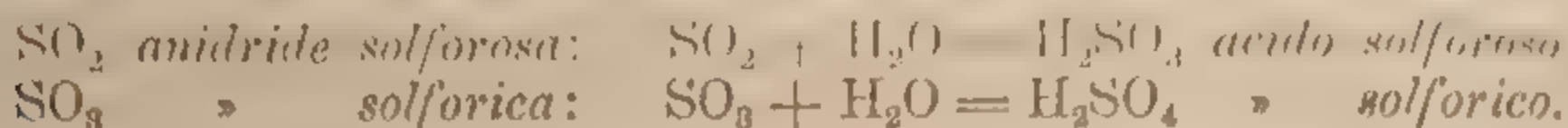
49. Nomenclatura dei composti ternarî o quaternarî. — Fra i composti di tre elementi chimici vengono in prima linea quelli che gli ossidi metallici formano coll'acqua (idrossidi o idrati metallici) per cui valgono le regole di nomenclatura enunciate per gli ossidi da cui derivano:

CaO *ossido di calcio* dà con acqua $Ca(OH)_2$ *idrato di calcio*
Cu_2O » *ramoso* » » » $Cu(OH)$ » *ramoso*
CuO » *ramico* » » » $Cu(OH)_2$ » *ramico* ecc.

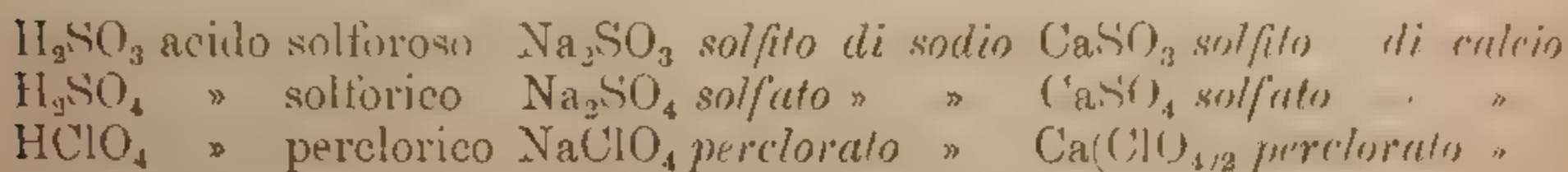
(¹) Nome derivato dal grego (ἀ, *priv.*, ὕδωρ, *acqua*) perchè possono anche aversi dai rispettivi acidi per eliminazione di acqua.

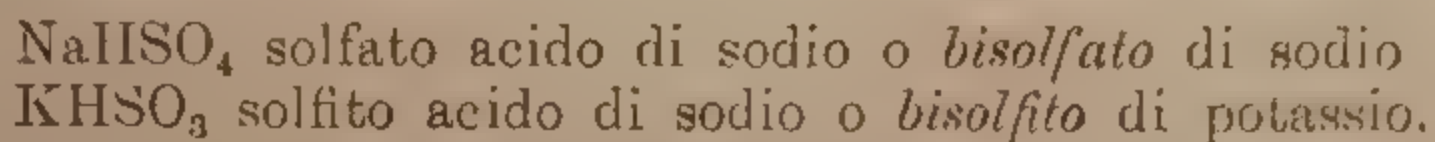
(²) Fa eccezione NH_3 (ammoniaca), che conserva questo nome storico. Il nome di *ammina* si impiega però nei composti che derivano da essa

Le anidridi combinandosi coll'acqua formano ossiacidi, *che portano lo stesso nome dell'anidride da cui provengono*; così:

SO_2 *anidride solforosa*: $SO_2 + H_2O = H_2SO_3$ *acido solforoso*
SO_3 » *solforica*: $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ » *solforico*.

(Vedi anche la tavola degli ossiacidi del cloro a pag. 81.)

Se l'idrogeno dell'acido è sostituito da un metallo si hanno i *sali*; che prendono la desinenza *ito* se l'acido aveva desinenza *oso*, ed *ato* se l'acido aveva la desinenza *ico*. Così:

H_2SO_3 acido solforoso Na_2SO_3 *solfito di sodio* $CaSO_3$ *solfito di calcio*
H_2SO_4 » solforico Na_2SO_4 *solfato* » » $CaSO_4$ *solfato* » »
$HClO_4$ » perclorico $NaClO_4$ *perclorato* » $Ca(ClO_4)_2$ *perclorato* »

Fra i ***composti quaternari***, citeremo per ora i *sali acidi* che provengono da un acido in cui l'idrogeno è solo in parte sostituito dal metallo, così:

$NaHSO_4$ solfato acido di sodio o *bisolfato* di sodio
$KHSO_3$ solfito acido di sodio o *bisolfito* di potassio.

Per altri composti più complessi daremo a suo tempo le regole di nomenclatura.

Esercizi e problemi. — *Quesiti da risolvere.* — *a*) Quanto acido cloridrico e quanto biossido di manganese è necessario per avere chilog. 1,509 di cloro?

b) Da grammi 100 di cloruro di sodio, quanto cloro in volume si può ottenere trattandolo con acido solforico e biossido di manganese?

c) Per preparare 50 grammi di iodio, quanto ioduro di sodio e quanto biossido di manganese si deve prendere?

d) Quale è il volume di ossigeno a 15° e 760^{mm} di pressione, che si prepara con un chilogrammo di clorato di potassio; quando venga raccolto in un gassometro ad acqua a 25°?

e) Quanto è il cloruro di sodio che occorre, per preparare 20 litri di gas acido cloridrico trascurando le perdite?

f) Quanto iodio occorre impiegare per preparare 25 gr. di acido iodico, per azione dell'acido nitrico?

g) Dalle composizioni centesimali dell'acido cloridrico, bromidrico, e iodidrico si deducano i pesi di combinazione od equivalenti, del cloro, bromo ed iodio.

V. — Determinazione dei pesi atomici e molecolari. Valenza - Dissociazione elettrolitica.

50. **Unità di misura.** — La ipotesi della costituzione molecolare ed atomica della materia acquistò importanza sempre maggiore dal momento che si giunse a determinare il peso delle molecole e degli atomi relativamente ad uno di essi scelto come unità di misura.

Per unità di misura non può prendersi per queste ricerche nessuna delle ordinarie unità di misura dei pesi (grammo e sottomultipli) perchè, come vedremo in seguito, non è stato ancor possibile determinare esattamente il peso assoluto dell'atomo di nessun elemento. Si può però cercare di determinare il peso degli atomi *relativamente al peso dell'atomo dell'idrogeno* (ovvero alla sedicesima parte dell'atomo dell'ossigeno) preso come unità di misura.

Le prime determinazioni dei pesi atomici avendo fatto credere che il peso dell'atomo dell'ossigeno fosse esattamente 16 volte quello dell' idrogeno i pesi atomici si prendevano indifferentemente rispetto ad $H = 1$ o ad $O = 16$. Ma più accurate esperienze avendo dimostrato che il peso dell'atomo dell'ossigeno in rapporto all' idrogeno, è solo 15,88 i pesi determinati in rapporto all'ossigeno dovrebbero essere modificati in relazione. E siccome quasi tutti i pesi atomici furono determinati mediante l'analisi dei loro composti ossigenati, facendo $= 16$ il più piccolo peso (atomo) di ossigeno in essi contenuto; per non dover far nuove correzioni a tutti i pesi atomici, qualora si trovasse anche un più esatto valore del rapporto $\frac{O}{H}$, si riferiscono i pesi degli atomi degli elementi a quello dell'ossigeno fatto $= 16$, ossia *si prende per unità di misura dei pesi atomici la sedicesima parte del peso dell'atomo dell'ossigeno*, così che l'atomo dell'idrogeno peserebbe 1,008; e con tale criterio sono appunto indicati i pesi relativi degli atomi nella tabella della pag. 46.

Sebbene questo fatto possa sembrare una complicazione, si rifletta che ciò è accaduto anche per l'unità di misura delle lunghezze cioè il *metro*. Quando ci si accorse che il metro non era esattamente la quarantamilionesima parte del meridiano terrestre, anzichè correggere l'unità di misura (il che avrebbe importato la correzione di tutte le misure eseguite) si conservò per unità di misura il *metro legale*. Così, nel caso presente, poichè nelle determinazioni dei pesi, atomici e molecolari era stata adoprata la *sedicesima parte dell'atomo*

dell'ossigeno (ritenendola equivalente all'atomo dell'idrogeno) anzichè di cambiare l'unità di misura (ciò che avrebbe portato alla correzione di tutti i pesi atomici) si corresse il solo peso atomico dell'idrogeno facendolo = 1,008; il che per i calcoli pratici importa minori inconvenienti.

D'altra parte per gli elementi chimici più comuni a peso atomico assai basso, le differenze sono lievissime e possono esser trascurate nelle considerazioni generali.

51. **Determinazione dei pesi atomici dai risultati dell'analisi chimica.** — Dalton (1808) e Berzelius (1813) furono i primi che cercarono di determinare i pesi atomici fondandosi sulla analisi dei composti. Ed infatti, col razionale confronto dell'analisi chimica di molti composti di uno stesso elemento si può *in qualche caso* determinare il peso atomico.

Così per via analitica si è riconosciuto, che con una parte in peso di idrogeno sono combinate nell'acido cloridrico parti 35,46 di cloro; e con questa stessa quantità di cloro sono combinate nel cloruro di sodio e di potassio, rispettivamente parti 23,0 di sodio e 39,1 di potassio. Questi numeri rappresenterebbero i *pesi atomici relativi*, quando si sapesse in modo non dubbio, che ogni atomo dell'elemento studiato, è legato a un solo atomo di idrogeno o di cloro. (1)

Per queste determinazioni i chimici sopra ricordati partirono dall'ipotesi più semplice possibile, (2) che cioè nei più comuni composti gli elementi fossero combinati in un numero uguale di atomi.

Ma il sistema così stabilito non era rigoroso, poichè abbiamo già detto che gli elementi chimici non si combinano soltanto per l'unione di un atomo di un corpo elementare ad un atomo di un altro, ma che un atomo di un elemento si può unire con 2 o più atomi di un altro.

E perciò se nell'acqua si trovano (come sappiamo), l'11,11 % di H e 88,88 di O, ovvero 1 parte in peso di idrogeno e 8 parti di ossigeno: non per questo 8 rappresenterà il peso atomico di questo elemento; perchè se, dal fatto che per formare l'acqua occorrono 2 volumi di idrogeno ed 1 di ossigeno, potremo dedurre che nella molecola di essa vi sono 2 atomi di idrogeno ed uno di ossigeno, il peso atomico di questo elemento non sarà più 8, ma 16.

Infatti in tal caso l'atomo dell'ossigeno è quella quantità in peso che è combinata non ad 1, ma a 2 parti (atomi) di idrogeno.

---

(1) Poichè *in tale ipotesi* il rapporto del peso dell'elemento studiato al peso dell'idrogeno rappresenta il rapporto fra ugual numero di atomi dei due elementi e quindi anche il rapporto fra il peso di un atomo dell'elemento ed un atomo di idrogeno, che è l'unità di misura.

(2) Dice a questo proposito W. Nernst nel suo trattato di chimica generale: « Il ne faut pas perdre de vue que le principe qui doit servir de guide dans toute recherche rationelle, c'est que, parmi tous le modes d'explication possibles, on doit choisir le plus simple; il ne faut s'en écarter que lorsque de nouveaux faits d'experience obligent à recourir à conception plus complexe ».

Così per es.: l'analisi del *metano* o gas delle paludi (che impareremo a conoscere [illegible] idrogeno; ora poichè:

$$[illegible] = 3 : 1$$

se noi supponessimo che essa fosse formata da un atomo di idrogeno e uno di carbonio il peso atomico di quest'ultimo sarebbe evidentemente 3 (peso del carbonio combinato ad 1 p. di peso di idrogeno), ma se possiamo dedurre da altre considerazioni; che nella molecola del metano vi debbono essere non 1, ma 4 atomi di idrogeno per ogni atomo di carbonio allora evidentemente il peso atomico del carbonio sarà quattro volte maggiore ossia 3 × 4 = 12.

Del pari l'analisi del cloruro di calcio ci dice che esso contiene il 36,04 % di calcio e 63,96 di cloro, donde si deduce con semplice proporzione che a 35,46 parti di cloro sono unite 20 p. di calcio. Ora se con un atomo di cloro (peso atomico 35,46) è unito un atomo di calcio il peso atomico di questo elemento sarebbe = 20; ma se nel cloruro di calcio vi sono due atomi di cloro ed un solo atomo di calcio il peso atomico del calcio è la quantità unita a due atomi di cloro, cioè 2 × 20 = 40.

Perciò dall'analisi dei composti chimici *può solo dedursi rigorosamente il peso di un elemento che può combinarsi o sostituirsi ad una parte in peso di idrogeno.* Tale peso è detto (§ 20) ***peso equivalente*** o semplicemente ***equivalente*** di un elemento. Ad esempio: nell'acqua con una parte in peso di idrogeno sono combinate 8 parti di ossigeno; nell'acido cloridrico con un peso di idrogeno ne sono combinati 35,46 di cloro, nel cloruro di calcio con 35,46 parti di cloro, 20 di calcio. Dunque: 8; 35,46 e 20 sono *gli equivalenti* dell'ossigeno, del cloro e del calcio. Per le ragioni sopra esposte ***gli equivalenti o corrispondono al peso atomico, o sono sottomultipli di esso.*** [1]

La sola analisi chimica quindi non basta sempre a precisare il peso atomico degli elementi quando non si mettano i risultati con essa ottenuti in relazione alle considerazioni che andremo ora esponendo.

Il peso atomico di un elemento è *la più piccola quantità di esso che possa esistere nella molecola dei suoi composti*; per conseguenza il peso atomico di un elemento si ottiene cercando quale è la più piccola quantità di esso, che si trova nella molecola di tutti i suoi composti.

Occorre quindi per poter determinare con sicurezza i pesi atomici (che per quanto abbiamo detto o corrisponderanno ai *pesi equivalenti* o saranno loro multipli) conoscere i pesi molecolari degli ele-

---

(1) Si rifletta che sia basandosi sulle combinazioni coll'idrogeno, come con le combinazioni cogli altri elementi *l'equivalente* può essere determinato con sicurezza solo per quegli elementi che formano un solo idruro, od un solo ossido, od un solo cloruro, ecc. Perciò mentre nei primordi della chimica l'equivalente di ogni elemento venne determinato dal più noto dei composti dell'elemento stesso, in seguito le incertezze andavano aumentando, ed il concetto di equivalente non fu più sufficiente, ma doveva ricevere più esatta interpretazione dalla conoscenza del *peso atomico*. Per es: l'equivalente dell'ossigeno in rapporto all'idrogeno è = 8 se esaminiamo l'acqua; ma sarebbe = 16 se prendessimo ad esaminare l'acqua ossigenata, composto noto solo da tempo assai più recente. Aggiungiamo ancora che non conoscendosi nessun composto in cui due o più atomi di un elemento siano uniti ad un solo atomo di idrogeno, si esclude che l'equivalente possa essere un multiplo del peso atomico.

menti e dei loro composti. Esponiamo perciò quelle leggi che servono a tali determinazioni.

Faremo osservare che gran parte di queste leggi non conducono a resultati di *assoluta esattezza*, ma solo a valori *più o meno approssimati*; ma ciò è sufficiente; poichè da quanto si è detto sopra, consegue che in pratica il problema si riduce a ***cercare fra l'equivalente di un elemento ed i suoi multipli quale sia il vero peso atomico.***

52. **Legge dei volumi.** — Si introducano in un tubo eudiometrico 2 volumi di idrogeno ed 1 volume di ossigeno; quando si faccia scoccare una scintilla elettrica avviene la combinazione dei due gas e si ottiene dell'acqua che alla temperatura ordinaria formerebbe una goccia liquida. Ma se si scalda l'acqua formatasi ad una temperatura superiore a 100° (ciò che si può ottenere facendo passare attraverso un manicotto di vetro che involga il tubo stesso) i vapori di un liquido che bolla a più alta temperatura, (per esempio anilina che bolle a 184°) l'acqua formata si mantiene allo stato di vapore. Questo vapore *occupa precisamente il volume stesso dell'idrogeno*, cioè i $^2/_3$ del volume del misto gassoso misurato alla stessa temperatura.

Gay-Lussac [1] nel 1805 da questa esperienza, e da esperienze simili, istituite sul rapporto fra i componenti di molti altri composti

---

[1] **Joseph Louis Gay-Lussac** nato nel 1778 a St. Léonard (Limousin) fu allievo dell'*Ecole polytecnique* e ne divenne professore di chimica nel 1809, insegnando anche la stessa scienza al *Jardin des Plantes*. Allievo di Berthollet si applicò giovanissimo allo studio dei gas, compiendo anche ardite escursioni areostatiche. Nel 1806 stabiliva la legge che regola i volumi dei gas che si combinano chimicamente e che tanti frutti apportò allo sviluppo delle moderne teorie. Studiò il cianogeno e lo considerò come *radicale composto* introducendo per primo questo concetto nella scienza. Importanti furono i suoi studi sui composti dello zolfo sugli ossidi dell'azoto e le ricerche sui metalli alcalini compiute insieme a Thénard. Portò notevole contributo anche alla chimica tecnologica come membro di diverse commissioni tecniche sulla ricerca e l'assaggio dei prodotti commerciali, di minerali d'argento ecc. Morì nel 1850.

Suo contemporaneo fu **John Dalton** (V. pagg. 31 e 35) chimico e fisico inglese che nacque a Eaglesfield il 6 settembre 1766. Giovanissimo dovette guadagnarsi la vita come maestro elementare; ma spinto da naturale inclinazione si dette a studiare da sè la fisica che insegnò poi in un *College* a Manchester fino dal 1793. In quest'epoca fece la importante scoperta sulla *cecità per i colori* detta anche oggi *Daltonismo*. Presto aggiunse anche la chimica al campo dei suoi studî destinati a risolvere i più importanti problemi allora dibattuti in questa scienza, che appena aveva abbandonato l'empirismo alchimistico per prendere a suo fondamento il metodo sperimentale.

Le prime sue ricerche in questo campo riflettono il comportamento dei gas in rapporto al calore ed all'assorbimento per parte dei liquidi. Fu da queste ricerche sui gas, che intuì e poi dimostrò la *legge delle proporzioni multiple* (1802-1803) e poi sempre inoltrandosi nello studio con cui questi fenomeni accadevano potè dimostrare (1806) tutta l'attendibilità della ipotesi atomica (v. il seguito di questo capitolo).

Per la sua modestia Dalton non cercò nè ebbe mai grandi onori in vita e dal 1799 egli insegnò privatamente. Per il suo spirito veramente filosofico la maggior soddisfazione consisteva nella ricerca della verità. Egli morì a Manchester il 27 luglio 1844

formati da elementi gassosi, riconobbe che *i gas si combinano fra loro sempre in rapporti volumetrici semplici; e che vi è sempre un rapporto semplice fra il volume di un gas composto e la somma dei volumi dei gas componenti.*

Ecco alcuni esempi di fatti, che confermano questa legge:

1 vol. di H e 1 vol. di Cl formano 2 vol. di acido cloridrico
2 vol. di H e 1 vol. di O » 2 vol. di acqua (vapore)
2 vol. di N e 1 vol. di O » 2 vol. di ossido nitroso
1 vol. di N e 1 vol. di O » 2 vol. di ossido nitrico
1 vol. di N e 2 vol. di O » 2 vol. di biossido di azoto
1 vol. di N e 3 vol. di H » 2 vol. di ammoniaca.

Vedremo ora quale e quanta influenza questa proposizione conosciuta sotto il nome di ***legge dei volumi***, o legge di Gay-Lussac abbia avuto sul progresso delle cognizioni chimiche.

Partendo dalla legge delle *proporzioni definite* e applicando questa legge ai gas, si deduce che anche gli elementi gassosi si combinano in proporzioni definite, cioè *contengono in volumi, che stanno fra loro in rapporto semplice, quantità ponderali che esprimono i pesi dei loro atomi.*

Verifica sperimentale. — **Sappiamo (Vedi pag. 74) che sottoponendo alla corrente elettrica una soluzione concentrata, di acido cloridrico contenuta in**

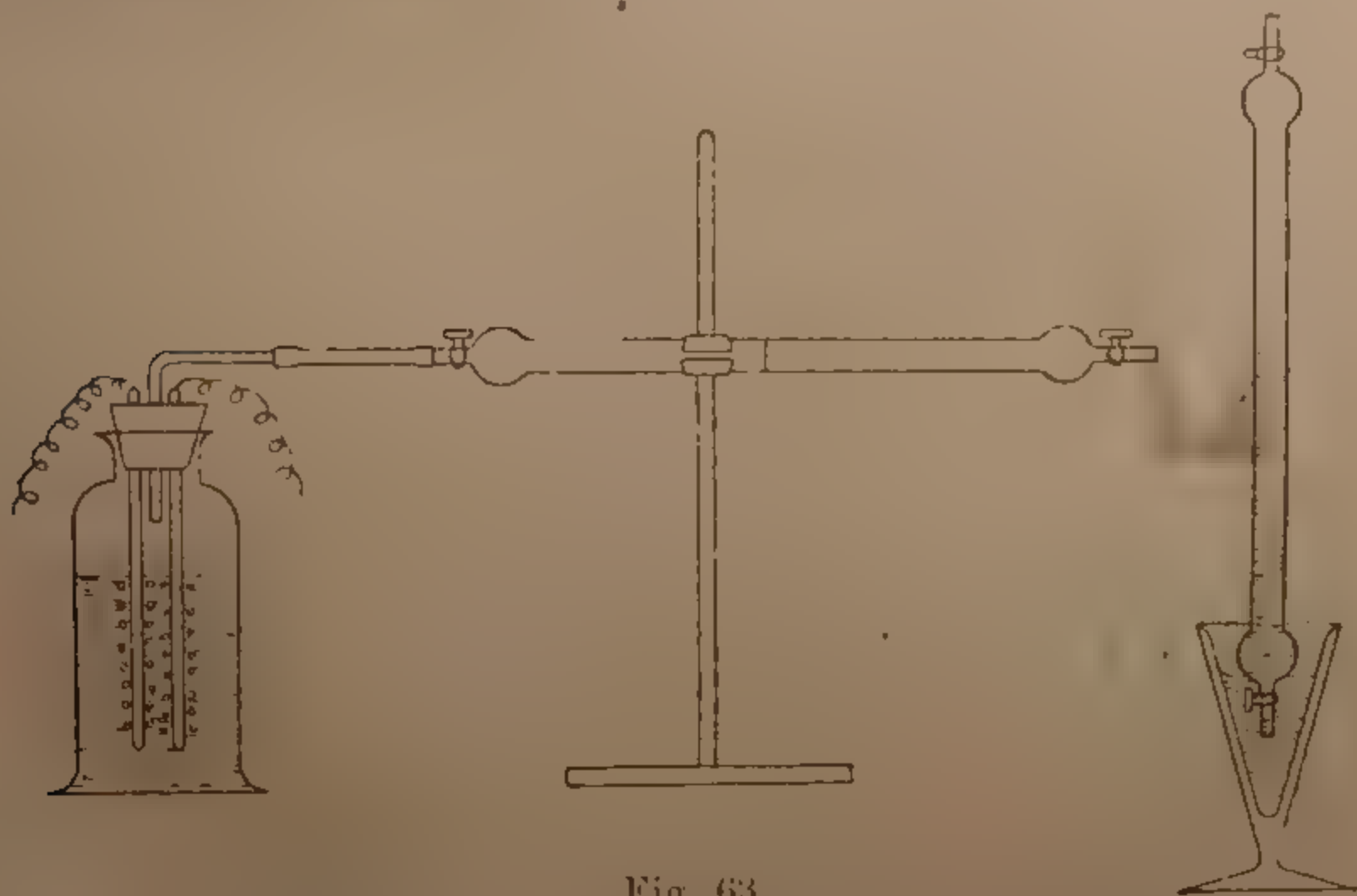



Fig. 63.

un voltametro di Hoffmann al polo negativo si raccoglie idrogeno, ed al polo positivo un gas giallo-verdastro che è cloro; di più il volume dell'uno e dell'altro gas sono uguali. Ciò dimostra che realmente l'idrogeno ed il cloro si uniscono tra loro volume a volume, per formare l'acido cloridrico. Ma per confermare cosiffatto resultamento analitico, si può anche procedere alla sintesi dell'acido cloridrico.

Introducansi in un tubo a forti pareti, da potersi chiudere con chiavette, uguali volumi di idrogeno e di cloro, e siccome ciò sarebbe praticamente molto difficile, si suole riempire il tubo col misto gassoso che si ottiene dalla elettrolisi di una soluzione concentrata di acido cloridrico (1 vol. di H + 1 vol. di Cl)

disponendo l'esperienza come mostra la figura [illegible] di sughero ben paraffinato [illegible] cloridrico, e si fanno pervenire [illegible] attraverso al [illegible] comunicanti coi reofori della corrente. Dopo un [illegible] uguali di idrogeno e di cloro, ed il misto gassoso, che esce da un tubo [illegible] sante per il tappo, si conduce, dopo averlo disseccato, a riempire il tubo di vetro sopra descritto. Questo tubo ripieno del misto gassoso, si capovolge su un bicchiere contenente una soluzione di ioduro potassico, [illegible] l'ioduro di potassio mettendo in libertà l'iodio [illegible] cupa una metà del volume del tubo.

Sull'altro tubo ripieno dello stesso misto gassoso [illegible] la luce solare o del magnesio; dopo l'esplosione si misura il volume della combinazione gassosa (acido cloridrico) ottenuta capovolgendo il tubo in una vaschetta a mercurio e aprendo il rubinetto inferiore; si nota che essa occupa lo stesso volume che avevano i due gas elementari prima della loro combinazione, poichè non esce parte alcuna del gas, nè viene assorbito mercurio; dunque:

$$1 \text{ vol. di H} + 1 \text{ vol. di Cl.} = 2 \text{ vol. HCl}$$

o per esprimersi più chiaramente un volume di idrogeno si unisce con un volume uguale di cloro, producendo due volumi di acido cloridrico.

La legge dei volumi di Gay-Lussac, che abbiamo or ora enunciata, ha avuto per fondamento questa ed altre esperienze consimili.

53. **Legge di Avogadro.** — Avogadro, fisico torinese,[1] verso il 1810 studiando le proprietà generali, dei gas, e più specialmente la

---

[1] Il Conte **Amedeo Avogadro** scienziato torinese di grande valore mise per primo in evidenza la diversità esistente tra *molecole* ed *atomi*, con un lavoro intitolato: « *Saggio circa un metodo per determinare le masse relative delle molecole elementari* etc. » pubblicate nel 1811 per mezzo del *Journal de Physique*, t. 73. L'esame delle proprietà fisiche dei gas (uniformità di dilatazione e di restringimento nel loro volume per i cambiamenti di pressioni e di temperatura) condussero Avogadro ad ammettere, in armonia della legge di Gay-Lussac, che il numero delle molecole (o *molecole integranti*, come egli scriveva, per distinguerle dalle *molecole elementari*, colla quale espressione intendeva indicare gli *atomi*) da cui è formata una sostanza allo stato gassoso sia uguale per ogni considerato corpo sotto lo stesso volume, posto che uguali sieno la pressione e la temperatura; e dichiarò che questa ipotesi doveva estendersi a tutti i gas indistintamente.

Ma non solo per circa cinquant'anni i concetti fondamentali di questa pubblicazione non furono ben apprezzati, specialmente in Francia, ove il Saggio di Avogadro aveva veduto la luce; ma il fisico Ampère avendo nel 1814 manifestato idee consimili a quelle di Avogadro, all'estero si continuò a parlare di teoria di Ampère fino a che non si mise in evidenza che (lasciamo parlare il prof. S. Cannizzaro) « bastava « distinguere gli atomi dalle molecole per conciliare tutti i resultati speri- « mentali conosciuti da Berzelius, che ammetteva una ipotesi diversa da quella « di Avogadro e di Ampère) senza ricorrere a differente costituzione dei gas « permanenti e di quelli coercibili, dei gas semplici e di quelli composti, la « quale è in contradizione con le proprietà fisiche di tutti i fluidi elastici ». La ripubblicazione della classica memoria di Avogadro, valse come efficace rivendicazione della priorità, e fece piegare anche i francesi; cosicchè dopo 1857 da tutti fu riconosciuto che la ipotesi di Amedeo Avogadro era il verbo fondamentale delle teorie atomistiche, segnatamente quando la legge di Avogadro fu rafforzata dalla teoria cinetica dei gas.

legge dei volumi del Gay-Lussac, formulò la celebre ipotesi, ormai divenuta legge, che porta il suo nome, e che oggi opportunamente modificata si esprime così: *in uguali volumi di tutti i gas, in condizioni uguali di pressione e di temperatura, si contiene ugual numero di molecole.*

Applicando le cognizioni acquistate sulla costituzione delle sostanze gassose, colla teoria cinetica dei gas, si giunge per altra via alla medesima legge di Avogadro, come s'insegna nei corsi di fisica. E tale legge è in armonia col fatto che tutti i gas subiscono uguali variazioni di volume per uguali variazioni di temperatura e di pressione.

Ecco come applicando la legge di Avogadro alle esperienze sui volumi dei gas che si combinano, si può giungere a determinare il numero di atomi di cui sono formate le molecole.

L'acido cloridrico, che sappiamo essere il composto dell'idrogeno col cloro, confrontato allo stato gassoso con uguali volumi di tutti i composti gassosi dell'idrogeno e del cloro dimostra di contenere la minima quantità di questi elementi. Cioè a dire, che gli altri composti, o ne contengono la stessa quantità od una quantità multipla. Dobbiamo perciò ritenere che la *molecola dell'acido cloridrico sia formata da un atomo di idrogeno unito ad un atomo di cloro.*

Sappiamo inoltre dalla esperienza indicata a pag. precedente che 1 volume di idrogeno combinandosi ad un uguale volume di cloro forma 2 volumi di acido cloridrico. Ma se 1 vol. di H, più 1 vol. di Cl formano 2 vol. di HCl ciò significa, per la legge di Avogadro, che un numero qualunque n di molecole di idrogeno si uniscono allo stesso numero di molecole di cloro, e formano il doppio numero ($2n$) molecole di acido cloridrico. Ossia:

n molecole di idrogeno + n molecole di cloro — $2n$ molecole di acido cloridrico.

E poichè in $2n$ molecole di acido cloridrico si contengono $2n$ atomi di idrogeno ed altrettanti atomi di cloro, è evidente che ciascuna molecola di questi gas è formata da 2 atomi.

Analogamente: 2 vol. di H + 1 vol. di O dànno 2 vol. H_2O equivale a dire:

$2n$ molecole di idrogeno + n molecole di ossigeno + $2n$ molecole di acqua.

E accertando per confronto fra uguali volumi di vapor d'acqua e di altri composti gassosi dell'ossigeno, che nell'acqua si trova il più piccolo peso (un atomo) di ossigeno, potremo dire che $2n$ molecole di acqua conterranno $2n$ atomi di ossigeno, che formavano prima n molecole, ciascuna delle quali doveva perciò contenere due atomi.

All'atto pratico dunque la legge di Avogadro ci permette di sostituire al *confronto delle molecole* il *confronto dei volumi* delle sostanze gassose, poichè appunto in uguali volumi di esse si trova ugual numero di molecole.

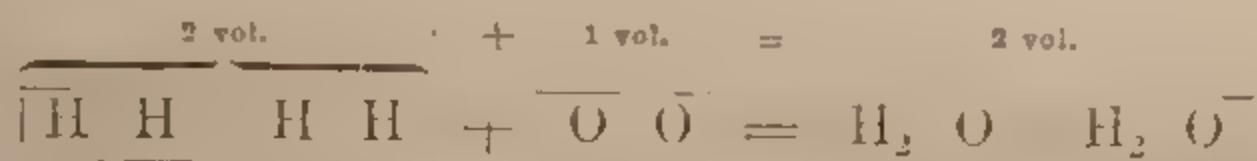
Allo stesso risultato si giunge così ragionando: Un volume di acido cloridrico contiene la metà del peso di cloro che trovasi in un pari volume di questo gas. Infatti la densità dell'idrogeno essendo = 1, quello del cloro è = 35,5 e quella dell'acido cloridrico = 18,25 ossia $\frac{35,5 + 1}{2}$. Ora se l'acido cloridrico contiene la più piccola parte in peso di idrogeno e di cloro che si trova in tutti i composti di questi elementi (cioè un atomo) è chiaro che l'idrogeno e il cloro gassosi, contenendo il *doppio* del peso di questi elementi, che si trova in un pari volume di acido cloridrico, ne conterranno 2 atomi e le loro molecole si potranno rappresentare con H_2 e Cl_2.

Con dimostrazioni del tutto analoghe si deduce che la molecola dell'azoto formata da due atomi (N_2) quella dell'ozono da 3 atomi (O_3) ecc.

Valendosi di questa ipotesi e della legge dei volumi, possiamo anche dare una rappresentazione grafica della combinazione dell'idrogeno col cloro. Una molecola di idrogeno, formata da due atomi, combinandosi con una molecola di cloro (pure composta di 2 atomi) dà origine a 2 molecole di acido cloridrico.

$$\mathrm{H\ H} + \mathrm{Cl\ Cl} = \mathrm{H\ Cl} \quad \mathrm{H\ Cl}$$

Similmente un volume di ossigeno unendosi con due volumi di idrogeno produce due volumi di vapor d'acqua:

$$\overbrace{\mathrm{H\ H} \quad \mathrm{H\ H}}^{2\ \text{vol.}} + \overbrace{\mathrm{O\ O}}^{1\ \text{vol.}} = \overbrace{\mathrm{H_2\ O} \quad \mathrm{H_2\ O}}^{2\ \text{vol.}}$$

54. **Applicazione della legge di Avogadro alla determinazione dei pesi molecolari.** — Per mezzo della legge di Avogadro è permesso determinare con facilità il peso relativo delle molecole, cioè la grandezza molecolare dei corpi semplici e composti, purchè si trovino (o siano riducibili) allo stato di gas.

Infatti poichè volumi uguali di gas contengono ugual numero di molecole, il *rapporto fra il peso di volumi uguali di due gas, esprimerà il rapporto fra i pesi di egual numero di molecole* e quindi anche il *rapporto fra i pesi delle rispettive molecole.* Quindi per ottenere il peso di una molecola di un gas qualunque — semplice o composto — *relativamente alla molecola dell'idrogeno*, basterà conoscere il rapporto tra il peso di un volume di questo gas e quello di ugual volume di idrogeno (rapporto che chiamasi *densità rispetto all'idrogeno*); ma se vogliamo prendere per unità di misura *il peso dell'atomo dell'idrogeno* — poichè la molecola di questo gas è formata da 2 atomi — basterà conoscerne la densità in rapporto all'idrogeno e raddoppiarla. Se le densità dei gas sono prese in rapporto all'aria, essendo questa 14,4 volte più pesante dell'idrogeno, per trovare il numero che rappresenta il peso molecolare basterà moltiplicare la densita riferita all'aria per $2 \times 14,4 = 28,8$.

Vogliasi per esempio conoscere il peso relativo della molecola dell'ossigeno. Noi dobbiamo moltiplicare la sua densità $= 1,10535$ per 28,8 e il prodotto (31,92) rappresenta il peso relativo della molecola.

Così il peso molecolare del cloro dedotto dalla sua densità è 70,92 ossia il doppio dell'*equivalente del cloro.*

Riferiamo qui sotto i pesi molecolari di alcuni elementi e composti dedotti dalle densità, a confronto col peso molecolare più frequentemente adottato; in una colonna si trova la densità (d); nella seconda la temperatura (t) a cui questa è determinata, nella terza il peso molecolare dedotto dalla densità, nella quarta (M) il peso molecolare adottato comunemente.

Elementi	(d)	(t)	$(28,8 \times d)$	M
Idrogeno	0,0696	0°	2,004	2
Azoto	0,9714	9°	28,05	28
Ossigeno	1,1056	0°	31,93	32
Cloro	2,4500	200°	70,90	71
Bromo	4,5400	100°	159,9	160
Iodio.	8,72	585°	251,8	254
Zolfo	2,23	966°	64.4	64
Selenio	5,68	1420°	161,1	158
Tellurio	9.08	1440°	262,1	256
Fosforo.	4,35	500°	125,6	124
Arsenico	10,20	860°	294,5	300
Mercurio	6,98	446°	201,5	200
Cadmio.	3,94	1540°	113,7	112
Composti				
Acido cloridrico . .	1,269	20°	36,6	36,5
Acqua	0,6218	180°	17,96	18
Ammoniaca	0,596	—	17,21	17
Anidride carbonica .	1,529	—	44,15	44

Sembrano non ubbidire alla legge di Avogadro alcuni gas che nel riscaldamento dissociano la loro molecola in molecole più semplici. (1)

Riassumendo: in volumi uguali di tutte le sostanze allo stato gassoso è contenuto un uguale numero di molecole. Quindi *lo stesso rapporto che esiste fra la densità di due gas, esiste fra il peso delle loro molecole.* Ed essendo il peso della molecola dell'idrogeno = 2 (perchè formata da due atomi) il peso delle molecole riferito dall'atomo dell'idrogeno è rappresentato da una cifra, che corrisponde al doppio della densità dei gas riferita all'idrogeno stesso.

55. **Grammi-molecola e grammi-atomo.** — Se, per la legge di Avogadro, in uguali volumi di gas nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione si contiene ugual numero di molecole; è chiaro

(1) Vi sono *vapori anomali*, vale a dire vapori che per aumenti di temperatura non ubbidiscono affatto alla legge di Gay-Lussac ($V_t = V_0 (1 + 0,00367\, t)$; ma aumentano assai più il loro volume. Ciò si spiega ammettendo che la molecola *si dissocia* in altre molecole più semplici, accrescendosi perciò il numero di esse; e l'esperienza conferma questo modo di vedere. I vapori di zolfo a 468° hanno la densità 7,937 (aria = 1) e perciò il peso molecolare è a questa temperatura = $7,937 \times 28,8 = 229$ ossia è circa otto volte il suo peso atomico ($8 \times 32 = 256$); quindi la sua molecola è formata da 8 atomi (S_8): ma il volume dei vapori di zolfo cresce colla temperatura molto più che non dovrebbe per la legge di Gay-Lussac, tanto che a 1000° è quadruplo di ciò che dovrebbe essere per detta legge e la densità riferita all'aria è = 2,218 cioè che porta ad un peso molecolare ($2,218 \times 28,8 \times 64,05$). La sua molecola a 1000° è quindi composta di due atomi ($2 \times 32 = 64$) e l'aumento anormale di volume è così spiegato dal fatto che le molecole S_8 si sono dissociate in molecole più semplici S_2. Così abbiamo detto accade per l'jodio, e a suo tempo vedremo avvenire per l'ipoazotide già citata a pag. 47; la cui molecola N_2O_4 si sdoppia in 2 molecole NO_2 raddoppiando il volume ecc.

che essendo il volume occupato da 2 gr. di idrogeno = litri 22,4; [1] un ugual volume di ogni altro gas avrà un peso che esprimerà in grammi il suo peso molecolare. Un tal peso, cioè un numero di grammi uguale al numero che esprime il peso molecolare dicesi ***grammi-molecola*** e dicesi parimente ***grammi-atomo*** un peso espresso in grammi dallo stesso numero che rappresenta il peso atomico. Es.: 16 gr. di ossigeno; 35,46 gr. di cloro; 79,96 gr. di bromo.

Perciò la grammi molecola di ogni gas elementare o composto occuperà a 0° e 760 mm. il volume di litri 22,4 che dicesi perciò ***volume normale.***

Quando nelle reazioni chimiche sappiamo qual'è il numero delle molecole che reagiscono fra loro, si realizzano facilmente le proporzioni stechiometriche delle sostanze reagenti prendendo un corrispondente numero di *grammi molecole* di esse. Così per preparare l'acido cloridrico possiamo prendere due grammi-molecole di cloruro di sodio e una di acido solforico; cioè gr. $(23,0 + 35,5) \times 2$ = gr. 117,0 di NaCl e gr. $(2 + 32 + 4 \times 16)$ = gr. 98 di H_2SO_4. In tal caso sapremo subito di ottenere due grammi-molecole di acido cloridrico, ossia gr. $36,5 \times 2$ di HCl, che allo stato gassoso occuperebbero il doppio del *volume normale*, ossia litri 44,800.

56. Legge degli atomi o di Cannizzaro. — La legge dei volumi è come abbiamo visto una conferma delle leggi *delle proporzioni definite* e delle *proporzioni multiple* per gli elementi allo stato gassoso. Un grande chimico italiano, Cannizzaro, [2] seppe racchiudere in una sola

---

[1] Un litro di idrogeno a 0° pesa gr. 0,08958, perciò il volume occupato da 2 gr. d'idrogeno è dato dalla proporzione: $0,08958 : 1 = 2 : x$ ed x = litri 22,3 circa a 0°. Ma prendendo per base dei pesi molecolari ed atomici la sedicesima parte dell'atomo dell'ossigeno (§ 50) avremo che il volume occupato dalla grammi-molecola dell'ossigeno (32 gr.) sarà

$$V = \frac{32}{1,429} = \text{litri } 22,40$$

tale è pure il volume occupato da gr. $2 \times 1,008$ di idrogeno e dalla grammi-molecola di ogni sostanza gassosa.

[2] **Stanislao Cannizzaro**, che già abbiamo ricordato come rivendicatore della insigne scoperta di Avogadro era già prima salito in molta rinomanza per le sue ricerche originali, in specie quello intorno all'alcol benzilico, ai derivati di questo importante alcol, alle densità dei vapori anomali ecc., e meglio si fece conoscere come filosofo ed abile pedagogista per mezzo del sunto delle sue *lezioni di Filosofia chimica* dettate nella R. Università di Genova nel 1857. In quel corso di lezioni egli prese ad illustrare l'ipotesi di Avogadro, e la mise in perfetta armonia con lo stato presente della scienza; seppe conciliare le formole di Berzelius con quelle dedotte dalla ipotesi medesima, oramai divenuta legge vera e propria, indicando il metodo sicuro, ed ormai diffuso, di dedurre questi valori dalla densità dei vapori dei composti chimici. Inoltre egli mostrò come il calore specifico dei metalli (§ 58) poteva essere di grande aiuto nella determinazione dei loro pesi atomici, dimostrando con tal mezzo che il calcio, il magnesio, il bario, lo zinco ed il piombo, da Gerhardt e da tutti considerati monovalenti, erano invece elementi bivalenti, e

legge detta *degli atomi* i concetti espressi nelle tre leggi fondamentali sopra ricordate, col vantaggio inoltre, che mentre tale legge racchiude in sè le altre, ha servito di base per dare un concetto esatto di peso atomico.

Ecco come Cannizzaro enunciò questa legge:

« Le varie quantità dello stesso elemento contenute nelle molecole, sia del corpo libero, sia dei suoi composti *sono tutte multiple intere di una medesima quantità*, la quale perciò entrando sempre intera è l'atomo di quell'elemento ».

Da questa legge importantissima, che comprende e stabilisce anche più esattamente la legge delle proporzioni multiple, si desume la regola per determinare i pesi atomici degli elementi gassosi di cui si conoscono pure un numero sufficiente di composti gassosi.

Infatti il peso molecolare di ogni composto gassoso è contenuto nel *volume normale* di ogni gas; perciò il peso atomico di ogni elemento è la più piccola quantità di esso contenuto nel volume normale dell'elemento e dei suoi composti allo stato di gas.

57. Peso atomico dedotto dai composti allo stato gassoso. — Il peso atomico si deduce dai pesi molecolari delle sue combinazioni secondo la *legge degli atomi* tenendo presente che il peso atomico è la più piccola quantità di un elemento che si trova nella molecola dei suoi composti. Così per il cloro avremo:

---

formulando non poche altre deduzioni di molta importanza teorica, che valsero ad informare la mente dei suoi migliori scolari, e procurarono a tutti i suoi ammiratori la soddisfazione di saperlo presso tutte le nazioni civili del mondo intiero considerato come uno dei primi scienziati del nostro tempo. Negli ultimi anni della sua attività scientifica compiè notevoli studi sulla *santonina* e sui suoi derivati. Merito insigne di questo grande scienziato fu quello di dedicare alla scuola la parte migliore delle sue energie, cosa disgraziatamente non troppo frequente. Così, non solo ebbe la gloria e la soddisfazione di veder uscita dai suoi laboratorî una schiera di giovani chimici, fra i migliori del suo tempo in Italia: ma dall'amore per l'insegnamento egli acquistò quella precisione di concetti e di esposizione, che gli valsero le maggiori conquiste nel campo della filosofia naturale. Era nato a Palermo nel 1826; morì a Roma nel 1910.

Il più illustre dei chimici usciti dalla scuola di Cannizzaro è senza dubbio **Emanuele Paternò**, che oggi siede sulla cattedra dell'università di Roma illustrata dal Maestro. Egli oltre aver contribuito notevolmente allo sviluppo delle più importanti teorie della chimica moderna, quali la determinazione dei pesi molecolari con metodi osmotici (v. § 60), la sintesi chimica per effetto della luce e la stereochimica (costituzione delle formole nello spazio) del carbonio, contribuì direttamente e coi suoi numerosi discepoli a lavori sperimentali in ogni ramo della chimica pura ed applicata. Al suo impulso ed alla sua iniziativa si debbono molti lavori di chimici italiani su argomenti vitali riguardanti la chimica agraria, bromatologica, industiale e metallurgica. Anche in questo senso egli può dirsi il più degno continuatore in Italia dell'opera di Cannizzaro.

Un peso molecolare di
(peso in grammi del volume normale)

Cloro	= 71	contiene	2 × 35,5	parti di	cloro
Acido cloridrico	= 36,5	»	1	» »	idrogeno
			35,5 = 1 × 35,5	» »	cloro
Cloruro di sodio	= 58,5	»	23	» »	sodio
			35,5 = 1 × 35,5	» »	cloro
Cloruro mercurio	= 271	»	200.	» »	mercurio
			71 = 2 × 35,5 .	» »	cloro
Cloruro d'arsenico	= 181,5	»	75	» »	arsenico
			106,5 = 3 × 35,5	» »	cloro
Cloruro stannico	= 261	»	119	» »	stagno
			142 = 4 × 35,5.	» »	cloro

Ora essendo 35,5 *la più piccola quantità di cloro che entra nella molecola dei suoi composti*, questa cifra è appunto il peso atomico; mentre il suo peso molecolare è 71, e perciò la sua molecola consta di due atomi.

E parimenti si ha per l'ossigeno:

Un peso molecolare di
(peso in grammi del volume normale)

Ossigeno	= 32	contiene	32 = 2 × 16	parti di	ossigeno
Acqua	= 18	»	2	» »	idrogeno
			16 = 1 × 16	» »	ossigeno
Ossido di carbonio	= 28	»	12	» »	carbonio
			16 = 1 × 16	» »	ossigeno
Anidride carbonica	= 44	»	12	» »	carbonio
			32 = 2 × 16	» »	ossigeno
Anidride solforosa	= 64	»	32	» »	zolfo
			32 = 2 × 16	» »	ossigeno
Anidride solforica	= 80	»	32	» »	zolfo
			48 = 3 × 16	» »	ossigeno
Alcol	= 46	»	6	» »	idrogeno
			24	» »	carbonio
			16 = 1 × 16	» »	ossigeno
Ozono	= 48	»	48 = 3 × 16	» »	ossigeno

Da cui si deduce che 16 è il peso atomico dell'ossigeno, essendo appunto questa la più piccola quantità di tale elemento, contenuta nel volume normale dei suoi composti gassosi.

D'altra parte tutti i composti (e l'ossigeno gassoso stesso) che ne contengono una quantità maggiore; ne contengono o 2×16 parti, o 3×16 ecc.; cioè ne contengono 2, 3, o più atomi.

Le molecole della maggior parte degli elementi chimici allo stato gassoso risultano dalla riunione di 2 atomi; conseguentemente dovremo rappresentare le molecole dell'idrogeno, del cloro, dell'ossigeno, dell'azoto con: H_2, Cl_2, O_2, N_2.

Ma se si confrontano i pesi atomici del fosforo e dell'arsenico con i rispettivi loro pesi molecolari, determinati dalla loro densità allo stato gassoso, si vede che quelli sono 4 volte minori; difatti si ha:

per il fosforo: peso molecolare = 124 e peso atomico = 31
per l'arsenico: » = 300 » = 75.

Bisogna quindi dedurne che la molecola di questi due elementi si componga di 4 atomi e debba essere rappresentata da P_4 e As_4.

Vi sono, peraltro, anche sostanze gassose, di cui la molecola pare certamente formata di un solo atomo; ed ecco perchè in questo caso il peso molecolare si confonde col peso atomico. Tali sono ad esempio i vapori di mercurio e di zinco. Anche l'iodio a temperatura superiore a 1500°, l'argo e gli altri gas inerti dell'atmosfera hanno la molecola formata da un solo atomo.

58. Pesi atomici dedotti dal calore specifico. — Quando un elemento non forma composti riducibili allo stato di vapore, allora bisogna ricorrere ad altri criteri, di cui esporremo ora i principali. Dulong e Petit (1819) in seguito ad una serie di accurate esperienze, stabilirono qual norma generale, che *i calori specifici degli elementi (allo stato solido) sono inversamente proporzionali ai pesi atomici*; motivo per cui moltiplicando [1] il calore specifico di un elemento per il suo peso atomico, si ha sempre un prodotto costante, che è approssimativamente = 6,4. Sia C il calore specifico, ed A il peso atomico; si avrà sempre $C \times A = 6{,}4$ e quindi $A = \frac{6{,}4}{C}$.

La costante 6,4 esprime il *calore atomico*; cioè la quantità di calore che bisogna fornire ad un atomo per innalzare la sua temperatura di un grado: ed è chiaro dunque che questa quantità è uguale per tutti gli elementi, che cioè *gli atomi di tutti gli elementi hanno la stessa capacità per il calore.* Si può quindi ottenere il peso atomico di un elemento, determinando sperimentalmente il calore specifico di esso, e dividendo 6,4 per il calore specifico trovato.

Per dimostrare sperimentalmente questa legge è assai diffuso nelle scuole l'elegante apparecchio di V. Mayer (fig. 64).

Due cilindri cavi l'uno di piombo e l'altro di zinco, pesanti cia-

---

[1] Infatti siano A ed A′ i pesi atomici di due elementi i cui calori specifici siano rispettivamente C e C′; se

$$A : A' = C' : C$$

sarà anche:

$$A \times C = A' \times C' = \text{costante}.$$

scuno 1500 gr. e aventi la stessa forma, sono scaldati alla stessa temperatura immergendoli per 5 minuti nell'acqua bollente.

Si riempono due vasi di vetro uguali per circa $^3/_4$ di acqua fredda alla stessa temperatura, e vi si sospendono per mezzo di un sostegno, dei termometri ad aria contenenti un liquido colorato. Immergendo rapidamente in questi recipienti i cilindri metallici estratti

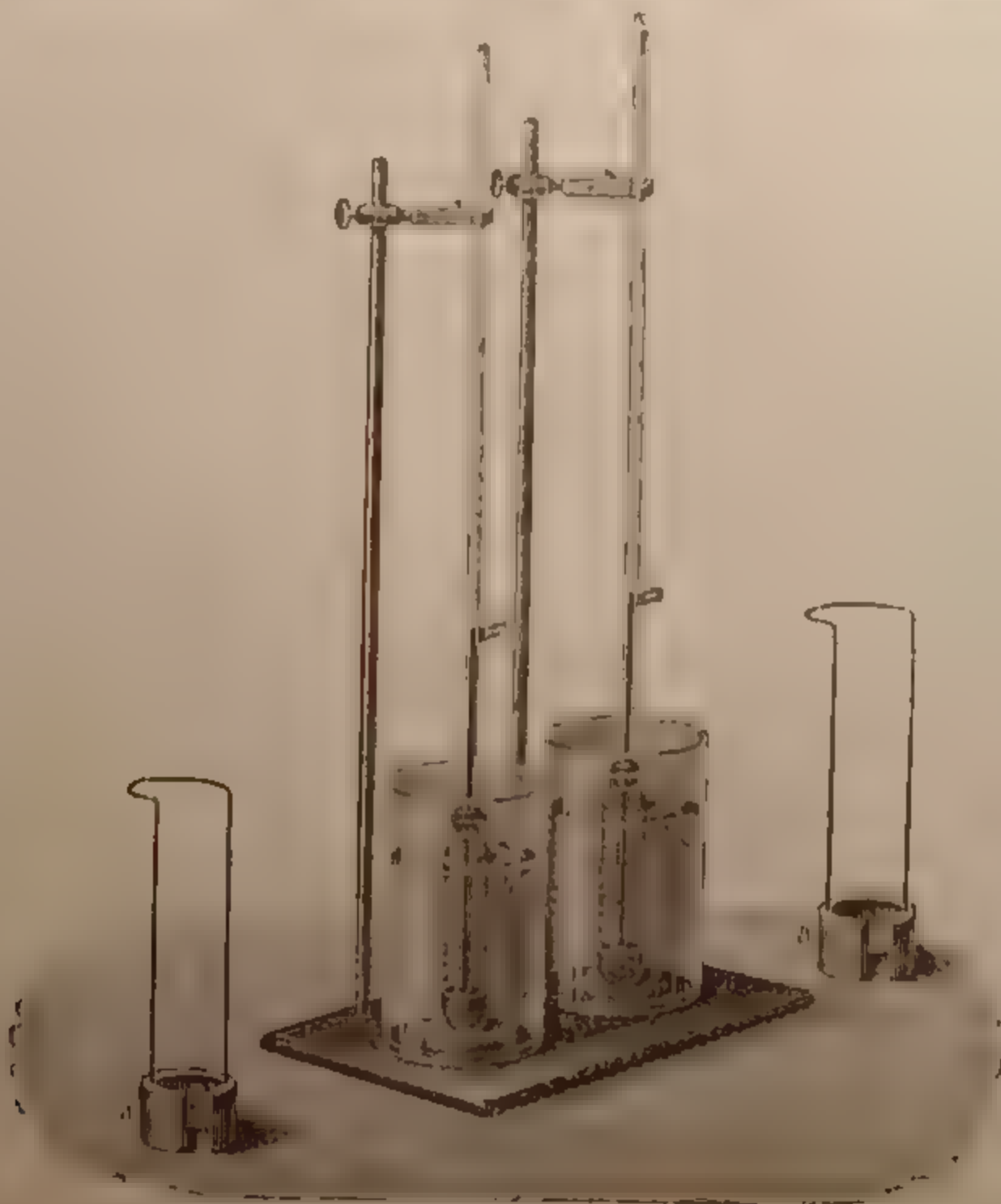



Fig. 64.

dall'acqua bollente, e agitando vivamente, dopo pochi istanti si scorge che l'innalzamento della colonna liquida del termometro posto nel vaso ove fu messo il cilindro di zinco, *è tre volte più grande* di quella ove fu posto lo stesso peso di piombo. Infatti il peso atomico dello zinco (65,4) è meno di un terzo di quello del piombo (206,9). Uguali inalzamenti delle colonne dei termometri si ottengono invece prendendo dei cilindri di varî metalli aventi ciascuno un peso proporzionale ai rispettivi pesi atomici: per es. con due cilindri di cui uno di zinco di 565 gr. e l'altro di piombo di 1800 gr. perchè

$$565 : 1800 = 65 : 207.$$

Nella tavola seguente sono riportati i calori specifici di alcuni elementi (C), i relativi pesi atomici (A) ed il prodotto di questi due costanti (C × A), ossia il calore atomico. Si vede come per i metalli questo prodotto è sempre molto prossimo al valore medio = 6,4.

Elementi	Calore specifico C	Peso atomico A	Calore atomico C × A
Ferro	0,1138	55,9	6,4
Potassio	0,1660	39,1	6,5
Zinco	0,0940	65,4	6,2
Rame	0,0952	63,6	6,1
Calcio	0,1700	40,1	6,8
Magnesio	0,2492	24,36	6,1
Argento	0,0570	108	6,1
Mercurio (solido) . . .	0,0319	200	6,4
Sodio.	0,2934	23,0	6,7
Zolfo (rombico). . . .	0,1780	32,7	5,8
Nichelio.	0,108	58,68	6,4
Cobalto.	0,107	59,0	6,3
Stagno	0,054	119,0	6,5
Platino	0,032	195,2	6,2
Oro	0,032	197,2	6,3
Piombo.	0,031	207,1	6,4

Dalla legge di Dulong e Petit si deduce, che il peso atomico è dato dal rapporto fra il calore atomico (6,4) e il calore specifico; quindi:

il peso atomico del ferro è $6{,}4 : 0{,}1138 = 56$ (circa)
» » » potassio » $6{,}4 : 0{,}1660 = 39$ »
» » » zinco » $6{,}4 : 0{,}0940 = 68$ »
» » » rame » $6{,}4 : 0{,}0952 = 67$ »
» » » calcio » $6{,}4 : 0{,}1700 = 40$, e così via dicendo.

Le cifre che si ottengono con questo metodo *sono soltanto approssimate*; ma non possono essere, come quelle che risultano dall'analisi chimica, sottomultipli dei pesi atomici; e ciò che è importante, confermano quelle che si ottengono basandosi sulla densità dei composti gassosi; mentre questo metodo serve specialmente per gli elementi metallici, i cui composti difficilmente si possono ottenere gassosi.

Alcuni elementi si allontanano assai dalla legge di Dulong e Petit; e sono quelli con peso atomico molto basso, e specialmente: carbonio, boro e silicio, e quelli che (come vedremo) si possono presentare in diversi stati *allotropici*, e quindi dotati di calore specifico vario nei diversi stati. Risulta da lavori del Weber che il calore specifico di questi corpi varia colla temperatura e diviene costante a temperature elevate; e in queste condizioni C × A si accosta alla cifra 6,4. Così per il carbonio (diamante) il calore specifico a temperatura ordinaria è $= 0{,}143$ e C × A è $= 0{,}143 \times 12 = 1{,}7$; ma a 900° il calore specifico è 0,459 e C × A è $= 0{,}459 \times 12 = 5{,}5$.

Per alcuni elementi non si riesce a determinare il calore specifico direttamente, conviene ricorrere allora ai loro composti. Neumann e Kopp (1831) hanno provato che il calore specifico degli elementi si conserva inalterato nei loro composti allo stato solido, e quindi che *il calore molecolare* [1] *di*

[1] Cioè il prodotto del calore specifico per il peso molecolare. Ad esempio il calore specifico di $PbBr_2$ è $= 0{,}05327$ (determinato sperimentalmente). Il peso molecolare di $PbBr_2$ è: $207 + 2 \times 80 = 367$ e perciò il calore molecolare è $0{,}05327 \times 367 = 19{,}55$. Per la legge di Kopp dovrebbe essere: $6{,}4 + (2 \times x)$ in cui x è = calore atomico del bromo; ed x è $= \frac{19{,}55 - 6{,}4}{2} = 6{,}57$.

un composto è eguale alla somma dei calori atomici degli elementi che lo compongono.

Così, per certi elementi, per es., l'ossigeno, l'idrogeno e l'azoto, sui quali non è stato finora possibile esperimentare allo stato solido, si determina il calore atomico deducendolo da quello dei loro composti.

59. **Determinazione del peso molecolare coi mezzi chimici.** — In alcuni casi possiamo determinare la grandezza molecolare anche con procedimenti chimici veri e proprî.

Vogliasi per esempio determinare il peso molecolare dell'acido clorico, che non può ridursi allo stato di vapore senza decomposizione. Stas determinò la composizione e il peso molecolare di questo acido per mezzo dell'analisi del clorato di argento. Per far ciò ridusse per mezzo dell'acido solforoso una quantità pesata di questo sale a *cloruro d'argento*, il quale essendo insolubile e molto stabile può benissimo separarsi per filtrazione ed esser poi disseccato e pesato. Egli conosceva la composizione del cloruro d'argento e perciò sapeva che la differenza in peso fra questo e il clorato d'argento da cui era stato ottenuto rappresentava il peso dell'ossigeno contenuto in questo composto. Dal cloruro d'argento è facile poi ottenere l'argento metallico.

Egli trovò così che 100 parti di clorato d'argento contengono:

56,39	di argento
18,53	» cloro
25,08	» ossigeno
100,00	

Il peso atomico dell'argento è 108; quello del cloro 35,5; quello dell'ossigeno 16; perciò il rapporto degli atomi di questi tre elementi nel clorato d'argento sarà:

$$\text{per Ag}, \frac{56,39}{108} = 0,52; \quad \text{per Cl}, \frac{18,53}{35,5} = 0,52; \quad \text{per O}, \frac{25,08}{16} = 1,58$$

numeri che stanno fra loro in rapporto molto prossimo a

$$1 : 1 : 3.$$

Quindi la formula più semplice che si possa attribuire al clorato d'argento è $AgClO_3$ e quella dell'acido corrispondente $HClO_3$.

Questo ragionamento però presuppone che si conosca già che l'acido clorico contenga un solo atomo di idrogeno, perchè tutti i rapporti resterebbero inalterati anche nelle formole $H_2Cl_2O_6$; $H_3Cl_3O_9$ ecc. Però questo fatto può desumersi da altre considerazioni: gli acidi monobasici dànno una sola serie di sali (neutri), i bibasici due serie, neutri ed acidi (es. K_2SO_4 e $KHSO_4$) ecc. Ora l'acido clorico dà una sola serie di sali ed è quindi monobasico: cioè contiene un solo atomo di idrogeno sostituibile dai metalli.

60. **Determinazione dei pesi molecolari con metodi osmotici.** — Quando si voglia determinare il *peso molecolare* di una sostanza che non possa ridursi allo stato di vapore senza che si decomponga, non potrà evidentemente impiegarsi il metodo basato sopra la *legge di Avogadro*, che richiede la conoscenza della densità allo stato gassoso. In

tal caso si utilizza la legge relativa alla *pressione osmotica* (v. pag. 16), avendo il Van't Hoff dimostrato che la *pressione osmotica di una soluzione ha lo stesso valore numerico della pressione che avrebbe la sostanza disciolta, se fosse allo stato gassoso ed occupasse un volume uguale a quello della soluzione.* E poichè il numero di sostanze solubili è molto maggiore di quelle che possono ridursi inalterate allo stato di vapore, questo metodo sarà applicabile a un numero assai maggiore di composti chimici.

Ciò significa che, quando al valore della pressione allo stato gassoso (*che dipende dal numero di molecole esistenti in un dato volume*) si sostituisca il valore della pressione osmotica, la legge di Avogadro deve valere anche per le soluzioni e quindi, *volumi uguali di soluzioni aventi la stessa pressione osmotica alla stessa temperatura, contengono ugual numero di molecole.*

Inversamente soluzioni equimolecolari (ossia contenenti ugual numero di molecole) hanno ugual pressione osmotica e si dicono perciò ***isotoniche.*** Applicando alla pressione osmotica la legge di Avogadro, avremo che il prodotto della pressione osmotica per il peso molecolare, deve essere una costante per soluzioni di uguale concentrazione. [1]

Ma la determinazione diretta dalla pressione osmotica incontra molte difficoltà sperimentali, e questo metodo sarebbe rimasto certamente di poca utilità pratica se non fosse stato dimostrato che *esistono altre grandezze proporzionali alla pressione osmotica, e che sono molto più facilmente misurabili di quella.*

Queste grandezze sono l'abbassamento del punto di congelamento e l'innalzamento del punto di ebullizione; ossia in altre parole *soluzioni che hanno uguale pressione osmotica, hanno anche uguale punto di congelazione, di ebullizione* e viceversa.

È noto che le soluzioni hanno un punto di congelazione più basso, ed un punto di ebullizione più alto del solvente; poichè basta infatti disciogliere una sostanza qualunque nell'acqua ad es., perchè questa congeli ad una temper. più bassa di 0°, e bolla ad una temperatura più elevata di 100°; ora come la pressione osmotica di una soluzione è proporzionale alla concentrazione della sostanza disciolta, così anche l'abbassamento del punto di congelazione di una soluzione e l'innalzamento del punto di ebullizione, sono proporzionali alle quantità di sostanza disciolta in un dato volume del solvente, ossia alla concentrazione della soluzione.

D'altra parte, per sostanze diverse, queste due costanti sono inversamente proporzionali ai rispettivi pesi molecolari.

Si sciolga in un determinato volume di un liquido (ad es. acqua che congela a 0°) una *grammi-molecola* di una sostanza a peso molecolare noto. Il punto di congelazione di questa soluzione sarà più basso

---

[1] Infatti la legge di Avogadro può esprimersi anche così: Le pressioni di uno stesso peso di diverse sostanze gassose che occupano un medesimo volume sono inversamente proporzionali ai loro pesi molecolari, e perciò (v. nota a pag. 101) il prodotto dei pesi molecolari per le pressioni deve essere una costante.

di quello dell'acqua, e tale *abbassamento* resterà sempre lo stesso sciogliendo nello stesso volume di acqua una grammi molecola di qualunque altra sostanza, poichè soluzioni così formate sono equimolecolari e perciò anche ***isotoniche.***

Questi fatti vengono utilizzati nella determinazione dei pesi molecolari nel modo seguente.

Si è trovato per esempio, che impiegando come solvente l'acqua per soluzioni all'1 % di sostanze di peso molecolare noto, il prodotto della depressione osservata nel punto di congelazione d, per il peso molecolare, è ***una costante*** e precisamente è = 18,5. Si ha dunque: per soluzioni all'1%:

$$d \times \mathrm{M} \text{ costante} = 18{,}5. \tag{1}$$

Si prepari ora la soluzione all'1 % di una sostanza il cui peso molecolare ignoto sia M, e si determini l'abbassamento del punto di congelazione indicando questo con d. Dalla (1) si ricava:

$$d = \frac{18{,}5}{\mathrm{M}} \tag{2}$$

da cui avremo il valore di M (peso molecolare):

$$\mathrm{M} = \frac{18{,}5}{d}. \tag{3}$$

Se poi invece di avere una soluzione all'1 % avremo p grammi di sostanza in 100 di solvente, siccome l'abbassamento del punto di congelazione è proporzionale alla quantità di sostanza disciolta, l'abbassamento osservato d sarà per l'equazione (2)

$$d = \frac{18{,}5\,p}{\mathrm{M}} \tag{4}$$

ed il peso molecolare M sarà:

$$\mathrm{M} = \frac{18{,}5 \times p}{d}. \tag{5}$$

1° Esempio: vogliasi trovare il peso molecolare del bromo, e si prenda una soluzione di concentrazione $(p) = 1{,}391\,\%$: l'abbassamento osservato (d) sia $= 0^\circ{,}16$ e perciò il peso molecolare:

$$\mathrm{M} = \frac{18{,}5 \times 1{,}391}{0{,}16} = 160{,}8$$

cifra assai concordante con quella ottenuta colla densità del vapore = 159,9 (v. pag. 97).

2° Esempio: vogliasi determinare il peso molecolare dello zucchero di canna, ed abbiansi i seguenti dati sperimentali:

Peso dell'acqua	gr.	15,80
Peso dello zucchero.	»	0,42
Temperatura di congelazione dell'acqua . .	gradi	0°,00
Temperatura di congelamento della soluzione	»	—0°,143

Da questi dati si calcola: che la concentrazione della soluzione in 100 parti d'acqua (p) è $= 2,66$; e l'abbassamento del punto di congelazione è $= 0^{0},143$; perciò:

$$M = \frac{18,5 \times 2,66}{0,143} = 344,1 \text{ (peso molecolare teorico} = 342).$$

Il peso molecolare così calcolato 344,1 è vicinissimo al teorico 342. Con uguali ragionamenti si deduce il peso molecolare quando sia determinato sperimentalmente l'innalzamento del punto di ebullizione, solo che la costante invece di essere $= 18,5$ avrebbe diverso valore, e precisamente sarebbe per l'acqua $= 5,2$.

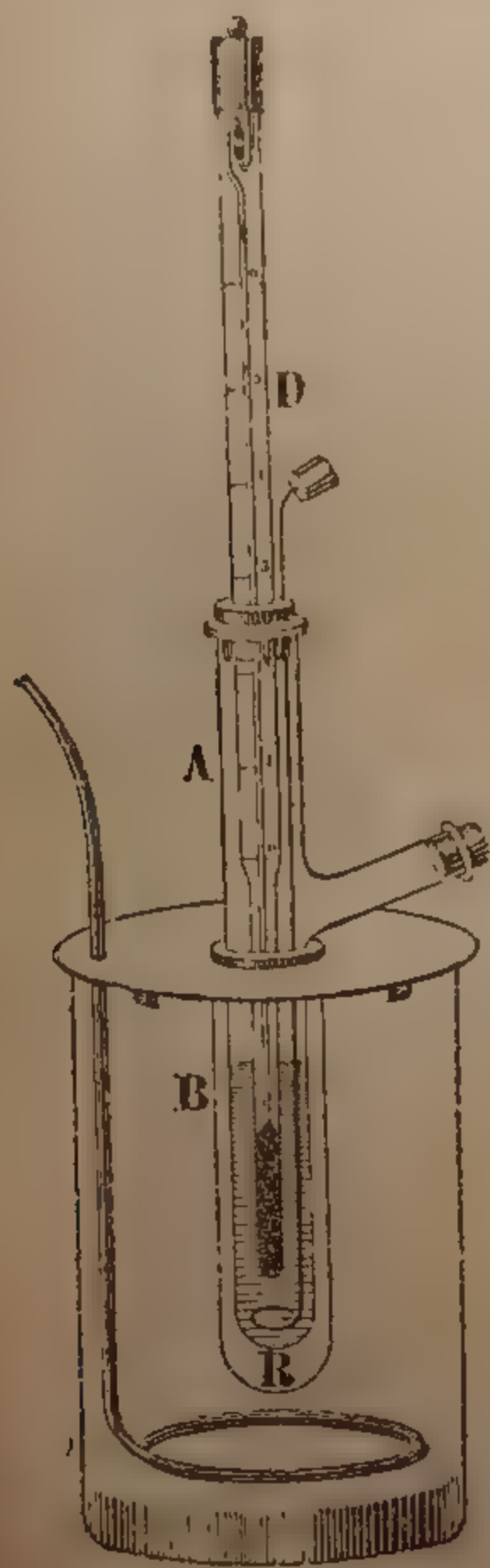



Fig. 65.

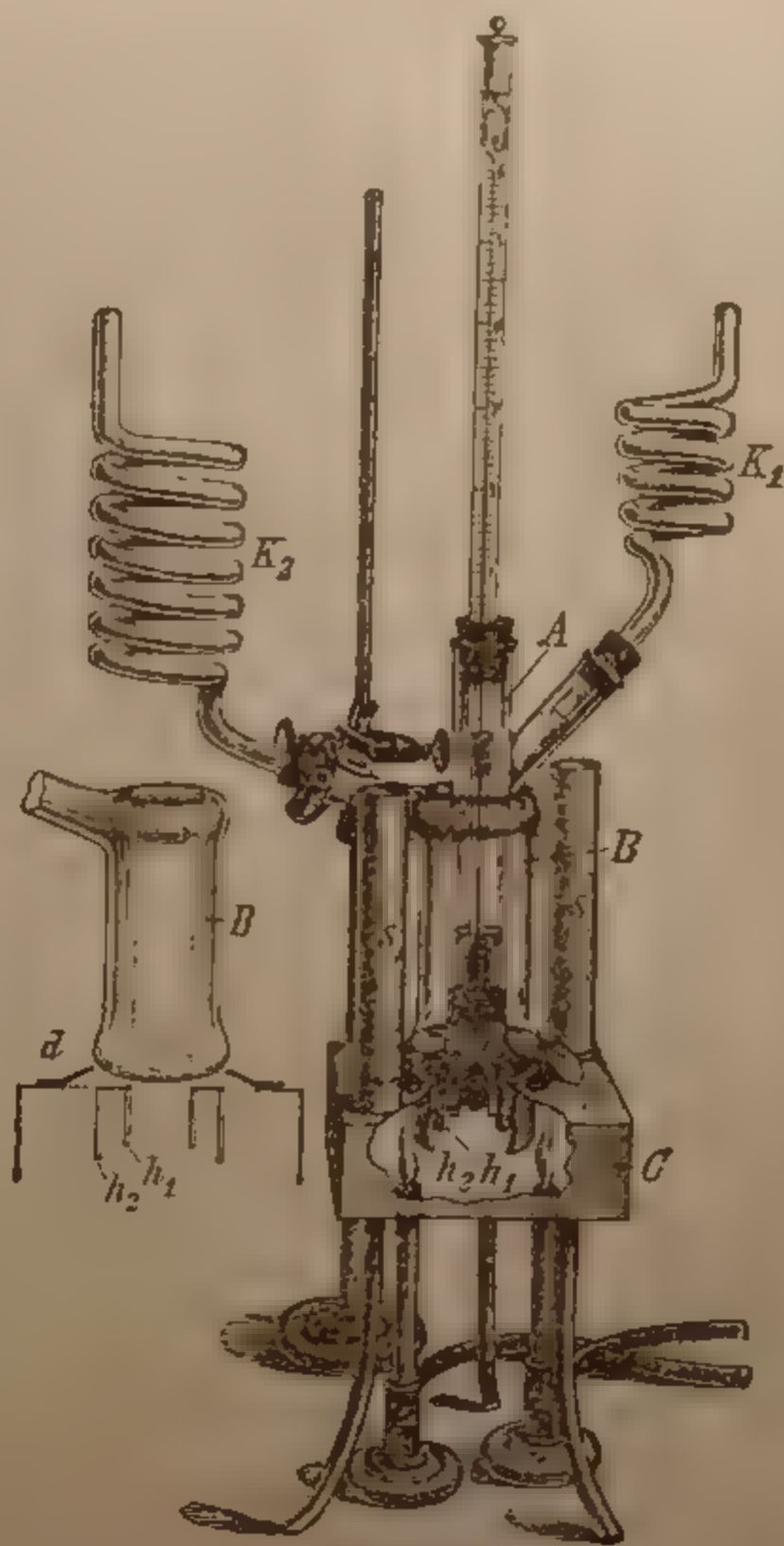



Fig. 66.

L'apparecchio di Beckmann, già descritto a pag. 9, si presta molto bene per la determinazione dell'abbassamento del punto di congelazione di una soluzione. Ne riproduciamo qui la figura (fig. 65) per spiegare meglio come si procede. Si determina esattamente il punto di congelazione del solvente introducendo nel tubo A una quantità misurata del solvente; e mettendo nel bicchiere il miscuglio

frigorifero capace di raffreddare il liquido a circa 5° al disotto del punto di congelamento. Si nota la temperatura a cui il termometro D si mantiene fisso mentre il solvente si congela.

Fatta rifondere la massa congelata, si introduce allora per il tubo laterale una quantità ben pesata della sostanza di cui si vuol determinare il peso molecolare, si mescola, fino a che sia tutta disciolta e si ricomincia l'esperimento. La congelazione si produce naturalmente, ad una temperatura più bassa, e la differenza tra le due temperature (d) sarà l'abbassamento del punto di congelazione determinato. Siccome si conosce l'abbassamento del punto di congelazione (d), che produce una quantità nota di sostanza (p) riferita a 100 parti del solvente, potremo colla formola indicata (5) determinare il peso molecolare della sostanza disciolta.

Questo metodo di determinazione del peso molecolare, detto ***metodo crioscopico***, [1] o di ***Raoult*** non può applicarsi a gran numero di composti chimici (acidi, basi e sali); perchè tali composti nelle loro soluzioni hanno la loro molecola dissociata in diversi *ioni* (§ 68), e dànno perciò abbassamenti del punto di congelazione ed elevamenti del punto di ebullizione più elevati. Ha servito però a determinare il peso molecolare di molti elementi metalloidici (Br. I, S) e specialmente ha reso segnalati servigi per quei composti del carbonio, che non possono ridursi allo stato di vapore senza che si decompongano.

Quando invece si voglia determinare l'innalzamento del punto di ebullizione serve un apparecchio costruito dallo stesso Beckmann, rappresentato dalla fig. 66.

La soluzione di cui si vuol determinare il punto di ebullizione è contenuta nel tubo A in cui passa un termometro sensibilissimo. La stessa soluzione si pone nel manicotto esterno B per assicurare che l'ebullizione si compia sempre alla stessa temperatura. Il vapore che si forma nell'ebullizione si condensa nei refrigeranti K_1K_2, e ricade nel tubo stesso in maniera che non si alteri la concentrazione della soluzione.

61. Isomorfismo e sua applicazione alla determinazione dei pesi atomici. — Abbiamo chiamato isomorfi (pag. 19) i corpi che presentano forme cristalline identiche. Inoltre per essere dette isomorfe, due sostanze devono potere cristallizzare insieme, e i cristalli dell'una accrescersi quando sono posti nella soluzione dell'altra. [2] Scoprì questa proprietà E. Mittscherlich nel 1819, nello studiare i fosfati e gli arseniati. Esso si occupò poi (1821) di *determinare la relazione che esiste fra la forma cristallina, e il numero di atomi elementari dei cristalli*, e riconobbe che in molti casi le molecole dei corpi isomorfi sono formate dallo stesso numero di atomi, cioè, hanno analoga composizione chimica.

---

[1] Da κρύος (ghiaccio) e σκοπέω (osservo), perchè si basa sopra l'osservazione del punto di congelamento. È anche detto metodo di Raoult dal nome di colui che primo lo eseguì ed applicò.

[2] I cristalli misti che così si ottengono sono perfettamente omogenei, cioè le particelle cristalline delle sostanze che li formano non possono esser separate meccanicamente. Poichè anche il rapporto dei loro costituenti può variare, almeno entro certi limiti, essi partecipano delle più importanti proprietà delle soluzioni e sono detti, come propose Vant't Hoff *soluzioni solide*.

Partendo da questa proprietà si intende come possano determinarsi i pesi atomici degli elementi indirettamente, o meglio confermando per via indiretta quanto la densità dei vapori e i calori specifici portano d'altra parte a stabilire direttamente. Infatti conosciuto il peso atomico di un elemento, ed essendo ignoto quello di un altro i cui composti siano isomorfi con quello del primo, si potrà stabilire il peso atomico ignoto del secondo, attribuendo ai composti di questo elemento una formula identica a quelli della sostanza isomorfa conosciuta. E dai chimici si procedette appunto in tal guisa per accertare il peso atomico di certi metalli, i cui composti difficilmente si ottengono allo stato gassoso, come bario e stronzio, confrontando cioè i composti di questi metalli isomorfi con quelli del magnesio, il cui peso atomico può dedursi dalla densità del vapore dei suoi composti; e *prendendo per peso atomico* del bario e dello stronzio, le *quantità di questi elementi che sostituiscono in composti isomorfi il peso atomico conosciuto* (24,4) del magnesio.

Così ad esempio, sono isomorfi il carbonato di magnesio $MgCO_3$ e quello di bario a cui appunto per l'isomorfismo si può attribuire la formola analoga $BaCO_3$. L'analisi ci dice che, nel carbonato di magnesio, 24,4 p. di magnesio (peso atomico = 24,4) sono combinate con 12 di carbonio e 48 ($= 3 \times 16$) di ossigeno. Ora poichè nel carbonato di bario con le stesse 12 p. di carbonio e 48 p. di ossigeno sono combinate 137,4 p. di bario, questo deve essere il *peso relativo di un atomo di bario*, ossia il peso atomico di questo elemento

Non è però vero che tutte le sostanze di forma cristallina identica siano necessariamente dotate anche di simile composizione o costituzione chimica.

Perchè si possa applicar la regola di Mittscherlich fra due elementi bisogna che questi possano sostituirsi l'uno all'altro in un medesimo cristallo, come ha luogo in natura per l'arsenico e per l'antimonio fra solfoantimoniuri e solfoarseniuri; per es. fra S_3AsAg_3 e S_3SbAg_3, e per molti altri corpi, come vedremo nello studio dei sali dei diversi metalli.

Sono isomorfe, fra le sostanze che abbiamo indicate, alcuni cloruri per es. quelli di potassio e di sodio, varî ossidi metallici naturali Al_2O_3, Fe_2O_3, $(FeTi)O_3$, Cr_2O_3; e molti altri esempî di isomorfismo troveremo in seguito.

Il polimorfismo che presentano alcune sostanze ci fa essere cauti nel trarre dall'isomorfismo tutto quel partito che a prima vista sembrerebbe potesse cavarsene, per la determinazione dei pesi àtomici. È un mezzo secondario eccellente, o più precisamente un buon metodo di più, per verificare gli altri già dati in questo capitolo

62. **Peso assoluto degli atomi.** — Il peso *assoluto* degli atomi non si è potuto finora determinare altro che in via di approssimazione, in causa del piccolo ordine di grandezza di questi pesi.

Quando si pensi che alcune sostanze possono manifestare la loro presenza in un vasto ambiente per mezzo del loro odore, senza che una bilancia sensibilissima dimostri una perdita di peso apprezzabile, si comprende che la parte infinitesima di sostanza volatilizzata doveva esser formata da un numero di molecole straordinariamente grande, se era possibile accertarne la presenza in ogni punto di uno spazio relativamente molto vasto.

A uguale conclusione si giunge, ritenendo che possono ottenersi delle foglioline d'oro così sottili, da avere uno spessore inferiore a un decimillesimo di millimetro: gli atomi di questo metallo devono quindi essere assai più piccoli di tale misura. Van der Waals ha anche, per mezzo della teoria cinetica, della velocità di diffusione, della conducibilità calorifica e dell'attrito interno delle sostanze gassose, riuscito a determinare, che il numero delle molecole esistenti in un mm. cubo di ogni gas a 0° e 760 mm. di pressione è rappresentato da numero di 17 cifre, e siccome un millimetro cubo di idrogeno in tali condizioni pesa solamente g. 0,089 × 10^{-6}, si ottiene come peso di un atomo di idrogeno un valore dell'ordine di grandezza 10^{-21} mgr., ossia circa $\frac{1}{10^{21}}$ mgr.! [1]

Volumi atomici e molecolari. — Alla nozione dei pesi degli atomi e delle molecole, si collega naturalmente quella dei volumi che occupano questi atomi e queste molecole. *Si trovano questi volumi dividendo rispettivamente i pesi atomici e molecolari per i pesi specifici degli elementi o dei composti.* I quozienti esprimono i volumi atomici e molecolari che si cercano.

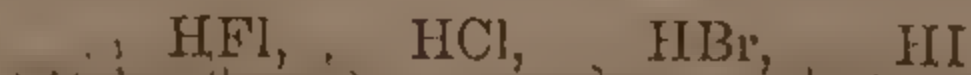
Se le particelle dei corpi fossero fra loro ad immediato contatto, allora questi quozienti rappresenterebbero il vero volume relativo degli atomi e delle molecole; ma siccome le loro distanze si debbono ammettere grandissime relativamente alle loro dimensioni, in qualunque stato fisico si trovino, lo spazio dell'unità di volume non può venire altro che in parte riempito dagli atomi.

I volumi atomici variano per i diversi corpi assai meno delle loro densità. Esiste, peraltro, una relazione fra i pesi e i volumi atomici, come pure fra questi e l'affinità chimica; per conseguenza sembra che l'energia chimica si trovi in un certo rapporto con il volume atomico. Ne riparleremo a proposito della classificazione degli elementi chimici.

Valenza e formole di struttura

63. Concetto della valenza. — I metodi di determinazione dei pesi molecolari ed atomici ora esposti, che hanno permesso di determinare il numero di atomi dei diversi elementi che formano la molecola dei composti, ci fanno conoscere che i diversi elementi non sempre si combinano atomo per atomo; ma che invece spesso un elemento è capace di formare un composto solo quando sia legato a due, tre, o più atomi di idrogeno, di cloro, o di un altro elemento che si prenda come termine di paragone.

Confrontando tra loro le formole che rappresentano le combinazioni dell'idrogeno con i metalloidi, si scorgono delle relazioni generali di molta importanza. Le formole delle combinazioni degli alogeni

$$HFl, \quad HCl, \quad HBr, \quad HI$$

dimostrano che *l'atomo di ognuno di questi elementi si unisce solamente con un atomo di idrogeno.*

---

[1] Più recentemente Perrin, Ruterford e Dewar indipendentemente l'uno dall'altro e con metodi diversi determinarono il numero di molecole contenute in una *grammi-molecola* trovando rispettivamente le cifre 6,83 × 10^{23} (Perrin); 6,2 × 10^{23} (Ruterford) e 6,4 × 10^{23} (Dewar) cifre, come si vede assai concordanti e perciò molto vicine al vero. L'ordine di grandezza degli atomi e delle molecole nonchè la loro *reale esistenza* furono confermate recentemente da esperienze del prof. Laue di Zurigo e da Moseley (1914) con lavori di grandissima importanza di cui daremo un cenno a proposito della Classificazione degli elementi

Per lo contrario, 1 atomo di ossigeno, o di zolfo o di selenio, o di tellurio, *si unisce con 2 atomi di idrogeno* come resulta dalla formola dei loro composti:

$$H_2O, \quad H_2S, \quad H_2Se, \quad H_2Te;$$

1 atomo di azoto, di fosforo o di arsenico, o di antimonio, *si unisce con 3 atomi di idrogeno*, poichè si ottengono i composti:

$$H_3N, \quad H_3P, \quad H_3As, \quad H_3Sb;$$

infine 1 atomo di carbonio, o 1 atomo di silicio, *si unisce con 4 atomi di idrogeno*, formando combinazioni cui spettano le formole:

$$H_4C, \quad H_4Si.$$

Siccome le molecole dei corpi ci presentano uno stato di equilibrio cagionato dalla opposizione di forze atomiche, è evidente che mentre *1 atomo di cloro fa equilibrio ad 1 solo atomo di idrogeno, l'atomo dell'ossigeno può fare equilibrio o può* ***valere*** *quanto 2 atomi di idrogeno; l'atomo dell'azoto può* ***valere*** *quanto 3 atomi e quello del carbonio quanto 4 atomi di idrogeno.*

Esistono dunque fra gli atomi di questi 4 gruppi di elementi chimici differenze essenziali nel modo di comportarsi coll'idrogeno.

Questa relazione che gli atomi degli elementi hanno con quelli dell'idrogeno, si dice ***valenza***, *affinivalenza*, o meno propriamente *atomicità*. Si dicono perciò ***monovalenti*** il cloro, il bromo, lo iodio e il fluoro: ***bivalenti*** l'ossigeno e lo zolfo: mentre dobbiamo qualificare come ***trivalenti*** l'azoto, il fosforo e l'arsenico, e ***tetravalenti*** il carbonio ed il silicio. Per esprimere la diversa valenza degli elementi chimici si aggiungono tanti indici, o piccoli numeri romani, ai simboli, quante sono le unità di combinazione. Così usasi scrivere:

$$Cl^{I}, \quad O^{II} \quad N^{III}, \quad C^{IV}, \text{ ovvero: } Cl', \quad O'', \quad N''' \quad C''''.$$

Per indicare la valenza dei metalli si usano di preferenza dei punti posti in alto a destra del simbolo così:

$$Na^{\cdot}, \quad Ca^{\cdot\cdot}, \quad Al^{\cdot\cdot\cdot}, \quad Si^{\cdot\cdot\cdot\cdot}.$$

Ma se invece dell'idrogeno (che combinasi direttamente con pochi elementi) volessimo prendere per unità di misura della valenza l'atomo che Cl, — che combinandosi coll'H atomo per atomo (HCl) potremmo supporre ad esso equivalente, — si potrebbero formare cinque diversi gruppi di elementi; come si può osservare dall'esame della formola dei seguenti composti:

	Composti formati			. . . . da			. . .	Elementi
I.	ClH	$ClNa$	$ClAg$	$ClHg$	$ClAu$	$ClCu$	—	monovalenti.
II.	Cl_2O	Cl_2Ca	Cl_2Sn	Cl_2Hg	Cl_2Pb	Cl_2Cu	Cl_2Fe	bivalenti.
III.	Cl_3Al	Cl_3B	Cl_3N	Cl_3P	Cl_3Au	Cl_3Sb	Cl_3Fe	trivalenti.
IV.	Cl_4C	Cl_4Si	Cl_4Sn	—	Cl_4Pb	—	—	tetravalenti.
V.	Cl_5Nb	Cl_5Ta	—	Cl_5P	—	Cl_5Sb	—	pentavalenti.

Da cui si osserva che, in rapporto al cloro, gli elementi possono essere divisi in cinque diversi gruppi, e — a differenza di ciò che accade per l'idrogeno — *qualche elemento può comparire in diversi gruppi*. Si vede inoltre che quando l'elemento forma un solo composto col cloro, la valenza che manifesta in tale composto concorda con quella che mostra in rapporto all'idrogeno; *quando invece forma col cloro diversi composti, quello contenente minor quantità di cloro è per lo più del tipo del composto idrogenato* (PCl_3, PH_3; $SbCl_3$, SbH_3 ecc.)

In rapporto ai composti che i varî elementi formano coll'ossigeno, questi possono dividersi in 8 gruppi differenti:

	Composti formati					da			Elementi
I.	H_2O	Na_2O	N_2O	Ag_2O	Cu_2O	Cl_2O	Hg_2O	—	monovalenti.
II.	CaO	BaO	NO	FeO	CuO	—	HgO	MnO	bivalenti.
III.	B_2O_3	Al_2O_3	N_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_3	Cl_2O_3	As_2O_3	Mn_2O_3	trivalenti.
IV.	CO_2	SeO_2	NO_2	SO_2	P_2O_4	ClO_2	—	MnO_2	tetravalenti.
V.	—	I_2O_5	N_2O_5	—	P_2O_5	Cl_2O_5	As_2O_5	—	pentavalenti.
VI.	—	SeO_3	MoO_3	SO_3	CrO_3	—	—	MnO_3	esavalenti.
VII.	—	I_2O_7	—	—	—	Cl_2O_7	—	Mn_2O_7	eptavalenti.
VIII.	—	RuO_4	OsO_4	—	—	—	—	—	ottovalenti.

Da cui emerge, che coll'ossigeno (bivalente in rapporto all'idrogeno) gli elementi si possono combinare formando diversi tipi di composti. Gran parte degli elementi presentano in confronto all'ossigeno una ***valenza variabile***, che in alcuni casi può giungere fino alla ottovalenza ossia alla combinazione di 4 atomi di ossigeno (bivalente) con uno dell'elemento. Gli alogeni — per es. — monovalenti coll'idrogeno sono coll'ossigeno anche trivalenti, pentavalenti e perfino eptavalenti.

Per cui dobbiamo ritenere che la *valenza degli elementi è **costante** solo quando si considera in rapporto all'idrogeno* è invece ***variabile** quando venga considerata in rapporto al cloro ed all'ossigeno.*

64. **Formule di struttura.** — Per dimostrare poi in qual modo quelle molecole sono tra loro soddisfatte le singole unità di combinazione, si collegano i simboli per mezzo di linee. Così la molecola del cloro si esprime con Cl-Cl.

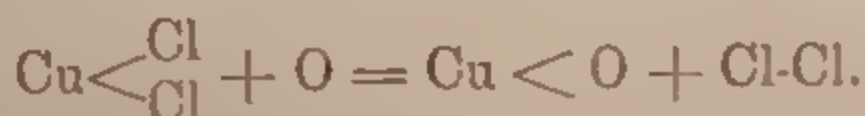
L'acido cloridrico ci rappresenta con la formola H-Cl, l'acqua con la formola H-O-H; oppure: $O<^{H}_{H}$; l'ammoniaca con la formola:

$H\text{-}N<^{H}_{H}$ ovvero $N\begin{matrix}/H \\ -H \\ \backslash H\end{matrix}$ e così via dicendo.

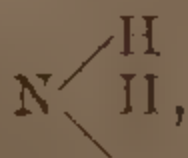
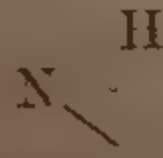
La massima parte dei mutamenti chimici dipendono da sostituzione di uno ad altro elemento nella molecola di un corpo semplice o composto; e cosiffatti mutamenti si rappresentano facilmente con le formole, ponendo in luogo del simbolo dell'elemento sostituito quello dell'elemento sostituente. Così l'acqua col potassio si converte in idrato potassico; indi l'equazione: $H\text{-}O\text{-}H + K = K\text{-}O\text{-}H + H$.

Cioè l'acqua, che resulta da ossigeno e idrogeno, e che si rappresenta con H-O-H, diventa idrato potassico per sostituzione di 1 atomo di H con uno di K, e l'idrato conserva la formula ugualmente composta: cioè K-O-H; oppure: $O<^{H}_{K}$.

Gli atomi degli elementi polivalenti sostituiscono nelle combinazioni non uno, ma più atomi di idrogeno. Così l'ossigeno nelle combinazioni prende, per così dire, il posto di 2 atomi di idrogeno, o di altri elementi monovalenti come il cloro e lo iodio. Così il cloruro di rame si converte in ossido di rame per sostituzione di O a Cl_2

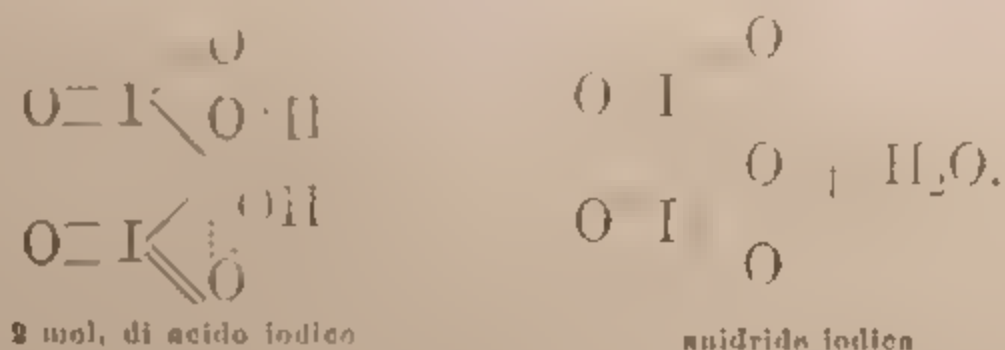
$$Cu<^{Cl}_{Cl} + O = Cu < O + Cl\text{-}Cl.$$

Ora siccome le reazioni avvengono fra le molecole, quando avviene qualche mutamento sostanziale di un corpo, ammesso che parte della sua molecola sostituisca uno o più atomi di un'altra, il ***resto*** o ***radicale*** della prima molecola si unisce con uno o più elementi, come se quel *radicale* fosse un corpo elementare.

Queste formule diconsi ***razionali***, a differenza di quelle fin qui impiegate in questo libro, e che diconsi unitarie e impropriamente *brute*; perchè mentre queste indicano soltanto la composizione delle molecole, le *razionali* valgono a ricordare i principali rapporti che corrono fra gli atomi compresi in una stessa molecola. Queste formule razionali si chiamano anche ***formule di struttura*** perchè rappresentano i legami che esistono fra gli atomi componenti le molecole. Non sarà inutile insistere, però, che bisogna aver sempre presente che con le formule di struttura non si pretende di rappresentare la vera posizione degli atomi, *giacchè non si può avere la pretesa di conoscerla.*

65. **Valenza dei radicali.** — Abbiamo già veduto in molte reazioni come si comporta l'acqua; e abbiamo già imparato a considerarla come la unione di un atomo di idrogeno con un resto OH che abbiamo chiamato (§ 36) *ossidrile*, e che può unirsi con cloro, e formare acido ipocloroso Cl-OH, con un metallo (per es., con potassio) e formare un idrato K-OH. Il *radicale ossidrilico* è monovalente, e si sostituisce nelle combinazioni a 1 atomo di cloro o di idrogeno; il resto della molecola dell'acido solforico (SO_4) è bivalente perchè collegato a due atomi di idrogeno, e così pure sonvi altri *resti* o *radicali* trivalenti e plurivalenti. Per esempio anche l'ammoniaca che ha per formula NH_3 perdendo nelle reazioni chimiche 1 o 2 atomi di idrogeno dà origine a due radicali, l'uno monovalente, NH_2, ossia:

Questi resti o gruppi atomici chiamati *radicali* non esistono liberi, come bisogna ammettere in generale che non esistono liberi gli

atomi elementari: e quando non trovano elementi con cui unirsi, si uniscono talvolta fra loro formando molecole complesse; così si spiega come due ossidrili riunendosi fra loro possono formare la molecola dell'acqua ossigenata HO-OH (§ 36) e come possa da molti acidi ottenersi la relativa anidride per semplice effetto del calore. Così l'acido iodico scaldato a 170° dà l'anidride iodica:

```
      O                     O
O=I<                   O I
      O·H
                            O  + H2O.
      OH
O=I<                   O I
      O                     O
```

2 mol. di acido iodico — anidride iodica

Vedremo a suo tempo quando parleremo dei composti del carbonio, che anche dalle molecole delle sostanze organiche formate dalla riunione di resti o gruppi atomici, si possono eliminare idrogeno ed altri elementi, ed aversi radicali che godono della stessa attitudine a collegarsi fra loro, per formare molecole sempre più complesse.

Nelle reazioni chimiche sono per lo più resti di differente natura che si uniscono fra loro: così OH e NH_2, si uniscono per formare un corpo che si chiama idrossilammina $HO\text{-}NH_2$, che ha nuove ed importanti proprietà.

Per spiegare la esistenza di alcuni composti, come per es. dell'ossido nitroso, dell'anidride nitrosa, dell'acido iponitroso, ecc. giova supporre che gli atomi di uno stesso elemento possono unirsi fra loro, oltre che per un'affinivalenza, anche per 2 e più. Difatti si conoscono:

$$N_2O, \quad N_2O_3, \quad (HNO)_2;$$

dei quali ecco le probabili formule di struttura:

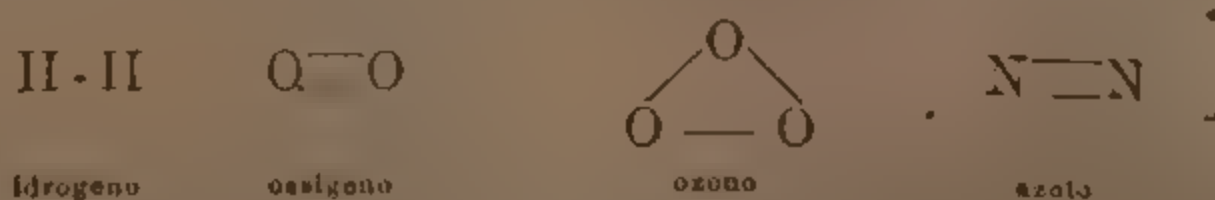
```
N\             O=N   N=O        N — OH
||  >O            \ /           ||
N/                 O            N — OH.
```

ossido nitroso — anidride nitrosa — acido iponitroso

Dall'esame di queste formule si rivela come questi composti possano tutti godere di una relativa stabilità. Infatti tutte le affinivalenze dei varî elementi risultano soddisfatte o come si dice *saturate*.

Anche nelle molecole degli elementi liberi, tutte le affinivalenze di un atomo sono soddisfatte da quelle di un atomo identico:

```
H-H      O=O        O          N≡N
                   / \
                  O — O
```

idrogeno — ossigeno — ozono — azoto

talchè le molecole, tanto dei corpi elementari, quanto dei composti, sono da ritenersi quali sistemi di forze in perfetto equilibrio, ed ogni atomo è da riguardarsi come un centro di forza che sta contro ad un altro, e la molecola come avente più centri di forze staticamente equivalenti.

66. Basi, acidi e sali. — Abbiamo già fatto notare (§ [illegible]) che gli idrati metallici *(basi)* si possono considerare come prodotti dalla riunione dell'*ossidrile* OH col metallo. Possiamo ora aggiungere che gli idrati dei metalli monovalenti contengono un solo ossidrile mentre quelli dei metalli bivalenti ne contengono due, quelli dei metalli trivalenti, tre, ecc. Abbiamo così:

l'idrato	di sodio	$\dot{Na}\cdot OH$	l'idrato	manganico	$\ddot{Mn}(OH)_2$
»	di calcio	$\ddot{Ca}(OH)_2$	»	ferrico	$\dddot{Fe}(OH)_3$
»	ramico	$\ddot{Cu}(OH)_2$	»	stannico	$\ddddot{Sn}(OH)_4$.

Abbiamo poi detto che si chiamano ***acidi*** quei composti dell'idrogeno in cui tale elemento è facilmente sostituibile dai metalli; e conosciamo acidi formati dalla combinazione dell'idrogeno con un alogeno (HCl, HBr ecc.) che abbiamo chiamati ***idracidi*** mentre altri acidi contengono anche ossigeno e si dicono ***ossiacidi*** ($HClO_3$, H_2SO_4 ecc.).

Da un confronto tra le formole degli idracidi e quelle degli ossiacidi la differenza apparisce meno profonda di quello che a prima giunta si poteva credere.

HCl	= acido	cloridrico	idracidi
HBr	= »	bromidrico	
$H(ClO_3)$	= »	clorico	ossiacidi.
$H_2(SO_4)$	= »	solforico	

Nei primi l'idrogeno è unito con un elemento, con spiccate proprietà di metalloide e più spesso con un alogeno (H . . . Cl), nei secondi l'H è unito con un gruppo di due (o più) elementi (H . . . ClO_3), gruppo atomico che è il *resto* della molecola dell'acido e che negli ossiacidi si comporta come l'alogeno negli idracidi: quindi dicesi ***residuo alogenico***. La stessa differenza trovasi nei sali:

KCl	= cloruro di potassio		sali aloidi
KBr	= bromuro	»	
$K(ClO_3)$	= clorato	»	sali ossici od ossisali.
$K_2(SO_4)$	= solfato	»	

Nei cosidetti sali aloidi il metallo è unito direttamente con un elemento metalloidico; nei sali ossici con un gruppo atomico o residuo alogenico formato almeno di due elementi chimici, uno dei quali è l'ossigeno.

All'ossigeno può talora sostituirsi lo zolfo ed allora si hanno i ***solfoacidi*** e i ***solfosali*** così:

H_2CO_3 acido carbonico	H_2CS_3 acido solfocarbonico
$CaCO_3$ carbonato di calcio	$CaCS_3$ solfocarbonato di calcio
H_3AsO_4 acido arsenico	H_3AsS_4 acido solfoarsenico
K_3AsO_4 arseniato potassico	K_3AsS_4 solfoarseniato potassico.

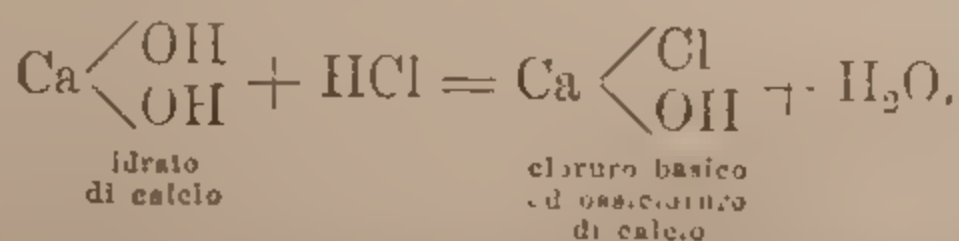
Gli *acidi che nella loro molecola hanno un solo atomo di idrogeno sostituibile dai metalli si dicono* ***monobasici*** (come ad esempio l'acido clorìdrico). Si dicono poi ***bibasici*** gli *acidi che hanno 2 atomi*, ***tribasici*** *se tre atomi*, ***tetrabasici*** *se 4 atomi di idrogeno sostituibili dai metalli*. Così è *bibasico* l'acido solforico (H_2SO_4), *tribasico* l'acido fosforico (H_3PO_4), ***tetrabasico*** l'acido silicico (H_4SiO_4).

Questi acidi formano sali *neutri* e *acidi*, come vedemmo (pag. 88). Gli acidi *tri-* e *tetrabasici* possono dar luogo a più categorie di sali acidi, secondo che resta nella loro molecola ancora 1, 2 o tre atomi di idrogeno da sostituire; così si hanno dall'acido silicico sali *mono-*, *bi-* e *triacidi*.

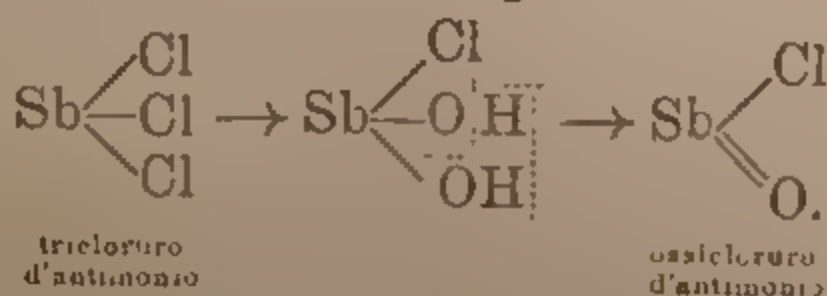
I sali acidi si comportano come acidi e insieme come sali.

Come gli acidi *polibasici* (cioè contenenti diversi atomi di idrogeno sostituibile dalle basi) possono formare *sali acidi*, così le basi *poliacide* (cioè contenenti diversi ossidrili) possono formare ***sali basici in cui restano alcuni ossidrili.***

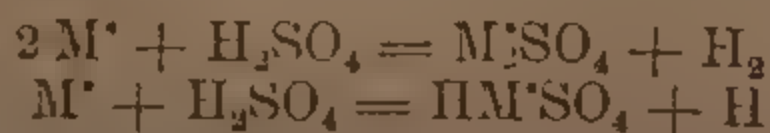
$$\mathrm{Ca}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right. + \mathrm{HCl} = \mathrm{Ca}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right. + \mathrm{H_2O}.$$

idrato di calcio — cloruro basico od ossicloruro di calcio

Da questi sali basici può eliminarsi una molecola d'acqua e allora un atomo di ossigeno tiene il posto di due ossidrili:

$$\mathrm{Sb}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right. \rightarrow \mathrm{Sb}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right. \rightarrow \mathrm{Sb}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\right..$$

tricloruro d'antimonio — ossicloruro d'antimonio

67. **Comportamento degli acidi, basi e sali in soluzione.** — Se la soluzione di un acido qualunque si mette in contatto con un metallo, quando avviene una reazione chimica questa consiste sempre in ciò: *che il metallo prende il posto dell'idrogeno dell'acido* e l'idrogeno è posto in libertà. Se talora avvengono reazioni secondarie ciò deriva dal fatto che l'*idrogeno nascente* dalla reazione principale riduce i composti presenti nella soluzione.

I sali che si formano contengono inalterato il *residuo alogenico* dell'acido, cioè ciò che resta di esso tolto l'idrogeno, ciò che prova che in un acido qualunque l'idrogeno può distaccarsi dal resto della molecola dell'acido e *queste due parti godono di una indipendenza molto maggiore degli altri atomi della molecola*. Ad esempio, quando l'acido solforico reagisce sui metalli formasi sempre solfati (neutri od acidi) a seconda delle reazioni:

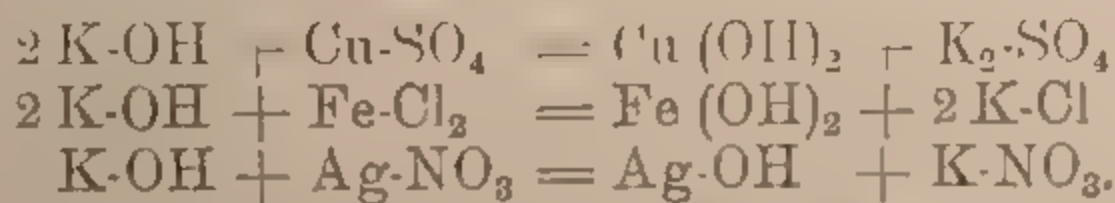
$$2\,M^{\cdot} + H_2SO_4 = M^{\cdot}_2SO_4 + H_2$$
$$M^{\cdot} + H_2SO_4 = HM^{\cdot}SO_4 + H$$

in cui $M^{\cdot}$ indica un metallo monovalente qualunque e non avvengono mai altre reazioni che pur sarebbero possibili se tutti gli atomi nella molecola godessero della stessa indipendenza, come ad es.:

$$2\,M + H_2SO_4 = M_2SO_3 + H_2O + O$$

ovvero:

$$2\,M + H_2SO_4 = M_2S + H_2O + 3\,O \text{ ecc.}$$

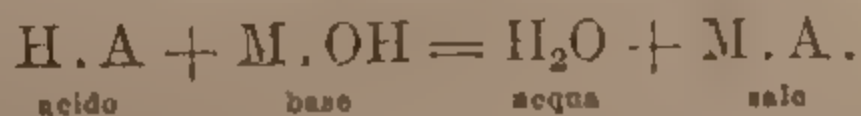
Così quando si faccia agire una base in soluzione (ad es. KOH) con un sale qualunque, se havvi reazione chimica, *questa consiste sempre nello scambio degli ossidrili della base col radicale acido contenuto nel sale.* Così:

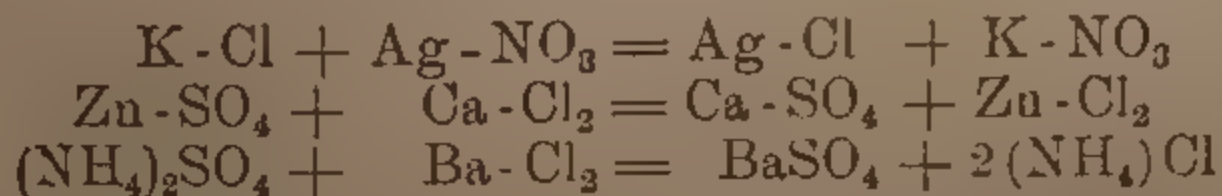
$$\begin{aligned} 2\,K\text{-}OH + Cu\text{-}SO_4 &= Cu\,(OH)_2 + K_2\text{-}SO_4 \\ 2\,K\text{-}OH + Fe\text{-}Cl_2 &= Fe\,(OH)_2 + 2\,K\text{-}Cl \\ K\text{-}OH + Ag\text{-}NO_3 &= Ag\text{-}OH + K\text{-}NO_3. \end{aligned}$$

Se si hanno reazioni secondarie esse consistono solo nella eliminazione di acqua dagli idrossidi formatisi, come:

$$2\,AgOH = Ag_2O + H_2O.$$

Quindi *l'idrogeno negli acidi e l'ossidrile nelle basi si trovano nelle soluzioni acquose in una stato di libertà che permette la separazione dal resto della molecola, da cui appunto dipendono le proprietà degli acidi e delle basi.* Non basta infatti, perchè un corpo abbia la proprietà di un acido, che contenga l'*atomo* dell'idrogeno: l'ammoniaca NH_3, il metano CH_4 ecc., contengono idrogeno e non sono acidi perchè il loro idrogeno non gode di quello stato speciale di mobilità (che permette fra l'altro la facile sostituzione coi metalli) che abbiamo dimostrata per l'idrogeno dell'acido cloridrico HCl e dell'acido solforico H_2SO_4.

Del pari dicemmo che per azione degli acidi sulle basi la reazione che avviene *ha sempre per effetto l'unione degli ossidrili delle basi coll'idrogeno degli acidi,* ciò che conduce alla formazione di acqua e del sale:

$$\underset{\text{acido}}{H\,.\,A} + \underset{\text{base}}{M\,.\,OH} = \underset{\text{acqua}}{H_2O} + \underset{\text{sale}}{M\,.\,A}.$$

Quando si mescolano le soluzioni di due sali, allorchè queste dànno luogo ad una pronta reazione, essa consiste *sempre nello scambio di metalli* (o di radicali con funzione metallica, *coi radicali alogenici* (o cogli alogeni) ad esempio:

$$\begin{aligned} K\text{-}Cl + Ag\text{-}NO_3 &= Ag\text{-}Cl + K\text{-}NO_3 \\ Zn\text{-}SO_4 + Ca\text{-}Cl_2 &= Ca\text{-}SO_4 + Zn\text{-}Cl_2 \\ (NH_4)_2SO_4 + Ba\text{-}Cl_2 &= BaSO_4 + 2\,(NH_4)Cl \end{aligned}$$

da cui si desume che questi composti sono in soluzione acquosa facilmente decomponibili (o gia dissociati) in due parti: il metallo e il radicale alogenico. E possiamo anche assimilare alla classe dei sali gli acidi considerandoli *sali in cui l'idrogeno tiene il posto del metallo* e le basi come *sali in cui il residuo alogenico è l'ossidrile.* [1]

Questo scambio fra i metalli (o radicali metallici) e gli alogeni (o radicali alogenici) fra due sali in soluzione chiamasi *doppia scom-*

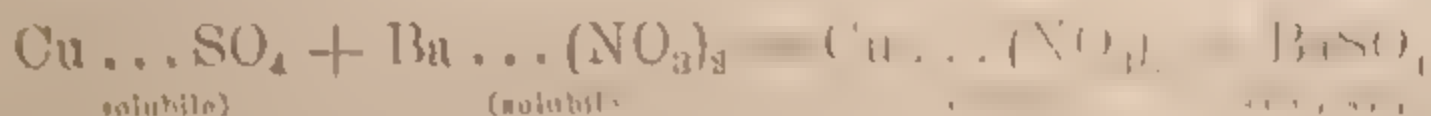
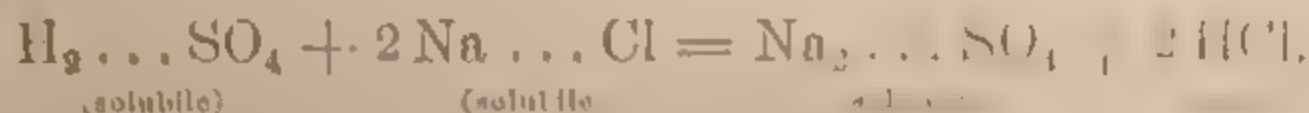
---

[1] Secondo Ostwald possono chiamarsi *sali* o sostanze saline anche gli acidi e le basi appunto per questa ragione.

posizione e si può facilmente osservare che questa *avviene allorquando per effetto del mutuo scambio può formarsi un composto insolubile ovvero gassoso* (***legge di Berthollet***). Così:

$$\underset{(solubile)}{Cu \ldots SO_4} + \underset{(solubile)}{Ba \ldots (NO_3)_2} = \underset{(solubile)}{Cu \ldots (NO_3)_2} + \underset{(insolubile)}{BaSO_4}$$

ovvero:

$$\underset{(solubile)}{H_2 \ldots SO_4} + \underset{(solubile)}{2\,Na \ldots Cl} = \underset{(solubile)}{Na_2 \ldots SO_4} + \underset{(gassoso)}{2\,HCl}.$$

Questi fatti, osservati fino dai primordi della chimica scientifica e compresi nella legge di Berthollet sopra enunciata, non spiegano però ciò che avvenga allorquando per il mutuo scambio fra le parti costituenti due sali non possa formarsi alcun composto insolubile ovvero gassoso. Di ciò avremo migliore spiegazione osservando altre proprietà delle soluzioni saline.

68. **Elettrolisi dei sali. - Dissociazione elettrolitica.** — A questi fatti si collega il comportamento delle sostanze saline in soluzione in rapporto alla corrente elettrica.

Anzitutto è facile dimostrare che solo le sostanze saline cioè *acidi, basi e sali*, conducono la corrente elettrica. Basta disporre di una *corrente elettrica* e di un apparecchio capace di misurare il passaggio di questa detto *galvanometro*. Se si interrompe il circuito in cui passa la corrente, e si mettono i due capi in una vaschetta di vetro; quando in tale vaschetta si ponga una qualunque soluzione salina la corrente passa; ma se si pone acqua distillata, alcol, solfuro di carbonio, petrolio, soluzione di zucchero, qualunque sostanza insomma che non sia nè acido, nè base, nè sale, la corrente non passa più. Contemporaneamente al passaggio della corrente noi vedremo che la sostanza salina che era posta in soluzione nella vaschetta si scinde in due parti che si rendono libere ai due *elettrodi*: se per esempio avessimo preso una soluzione di solfato di rame al polo negativo si andrebbe a deporre rame e al polo positivo il radicale SO_4; che se trova l'elettrodo formato da un metallo con cui possa combinarsi forma il corrispondente solfato (se il polo + fosse una lastra di ferro formerebbe $Fe\text{-}SO_4$) e se trova un metallo con cui non può combinarsi = ad es. platino — reagisce con una molecola di acqua: ($SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$) e si svolge ossigeno.

Le due parti in cui si scinde il solfato di rame per elettrolisi sono le due stesse parti ($Cu \ldots SO_4$) *che abbiamo dimostrato facilmente separabili con mezzi chimici*; esse vengono dette ***ioni*** e precisamente ***catione*** il metallo che si porta al polo negativo della corrente (*catodo*) mentre dicesi ***anione*** il radicale alogenico SO_4 che portasi al polo positivo (*anodo*). Poichè come è noto, le attrazioni elettriche si manifestano fra corpi carichi di elettricità di segno opposto, i *cationi* debbono esser carichi di elettricità *positiva* e gli anioni di elettricità *negativa*. La speciale dissociazione *già esistente nella soluzione* e che la corrente elettrica mette in evidenza dicesi ***dissociazione elettrolitica*** o ***ionizzazione***.

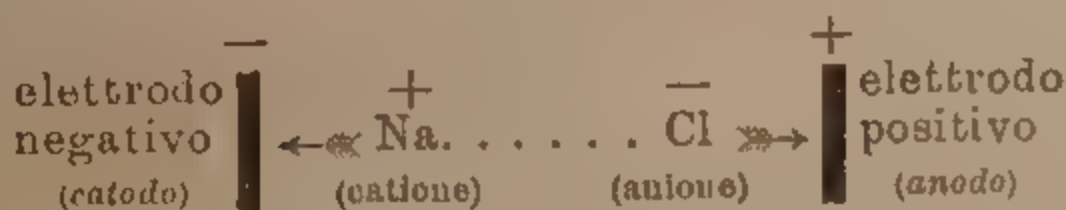
Quando un sale — come il cloruro di sodio per es. — [illegible] nell'acqua, una parte delle sue molecole subiscono senz'altro la *dissociazione*, ossia cessano di esistere come tali e i loro ioni restano disgiunti e liberi. Nȧ . . . . . Cl′.

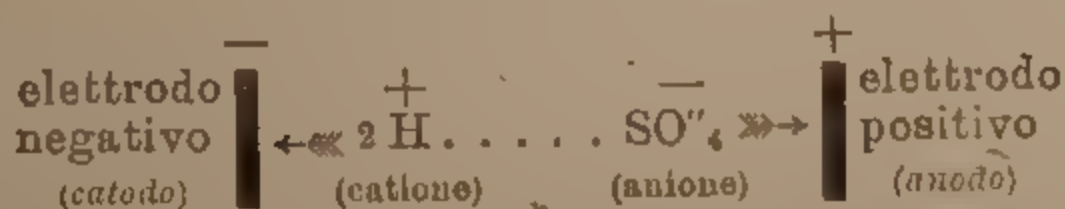
Questi ioni, in virtù dei moti molecolari e atomici — la cui energia costituisce il *calore* contenuto in un corpo — si muovono nel liquido liberamente senza alcuna determinata direzione e subiscono anche continue associazioni e dissociazioni in modo che il loro numero resta nella soluzione sensibilmente costante.

Talchè la ionizzazione di un sale è una forma di equilibrio invertibile

$$NaCl \leftrightarrows \dot{Na} \ldots Cl'.$$

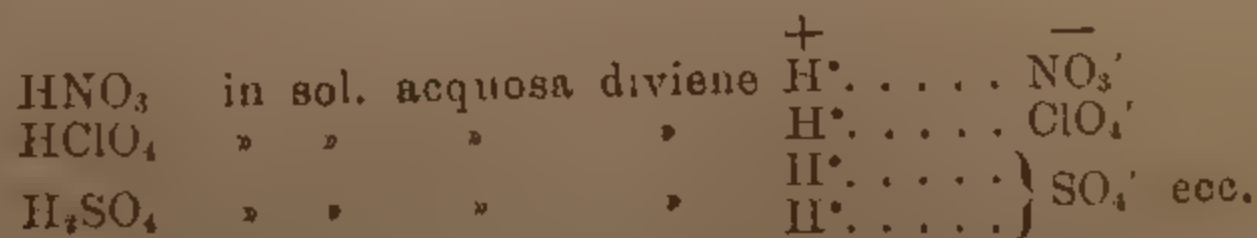
Quando però nella soluzione si facciano pervenire due elettrodi comunicanti coi poli di una pila, i nuovi movimenti degli ioni non si effettuano più in ogni direzione; ma gli ioni positivi si dirigono all'elettrodo negativo (catodo) e gli ioni negativi all'elettrodo positivo (anodo). Perciò nel caso del cloruro di sodio avremo:

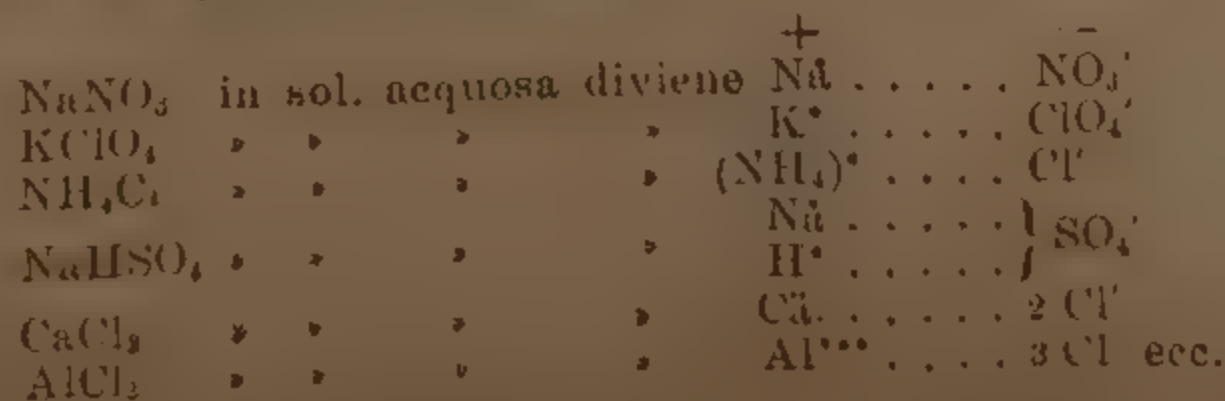
− elettrodo negativo (*catodo*)	← + Na. . . . . . (catione)	− Cl → (anione)	+ elettrodo positivo (*anodo*)

E nel caso dell'acido solforico:

− elettrodo negativo (*catodo*)	← + 2 H. . . . . (catione)	− SO''_4 → (anione)	+ elettrodo positivo (*anodo*)

Giungendo agli elettrodi gli ioni *cedono ad essi le loro cariche elettriche e divengono atomi neutri* che restano liberi, a meno che non avvengano reazioni secondarie, come nei casi già sopra indicati, fra questi atomi e le molecole del solvente e dell'elettrodo.

Così tutti gli acidi si scindono in due ioni di cui il *catione* è l'idrogeno e l'*anione* il *resto* della molecola.

Così:

		+	−
HNO_3	in sol. acquosa diviene	H˙	NO_3'
$HClO_4$	» » » »	H˙	ClO_4'
H_2SO_4	» » » »	H˙ . . . . . H˙	SO_4' ecc.

Analoga dissociazione subiscono i sali in cui il catione è sempre metallo (o radicale metallico) e l'anione l'alogeno o il radicale alogenico.

		+	−
$NaNO_3$	in sol. acquosa diviene	Nȧ	NO_3'
$KClO_4$	» » » »	K˙	ClO_4'
NH_4Cl	» » » »	(NH_4)˙	Cl′
$NaHSO_4$	» » » »	Nȧ . . . . . H˙	SO_4'
$CaCl_2$	» » » »	Cä	2 Cl′
$AlCl_3$	» » » »	Al˙˙˙	3 Cl ecc.

Ne consegue che gli ioni bivalenti, trivalenti, ecc., debbono avere una carica elettrica rispettivamente doppia, tripla, ecc. in confronto a quella degl' ioni monovalenti. Ciò è molto importante, perchè oltre a fare concepire l'elettricità come suddivisa in particelle elementari analoghe agli atomi della materia ed a questi congiunte, ci dà una spiegazione soddisfacente della valenza degli elementi. La valenza non sarebbe altro che la carica elettrica di cui un atomo è suscettibile. Chiamando perciò *elettroni* od atomi elettrici la carica elettrica di un ione monovalente elettronegativo, gli anioni bivalenti, trivalenti, ecc. sarebbero congiunti a due, tre, ecc. elettroni in più dell'atomo o degli atomi che li formano e che sarebbero elettricamente neutri.

I *cationi* o ioni elettropositivi avrebbero cariche elettriche positive per effetto della perdita di tanti elettroni (ceduti all'anione) quanti ne indica il numero di valenza.

Questo modo di comportarsi delle sostanze saline in soluzione acquosa [1] è tutt'affatto generale: essi conducono la corrente elettrica perchè si scindono nei due ioni che si dirigono agli elettrodi, portandovi le loro cariche elettriche; sono detti perciò ***elettroliti*** o ***conduttori di seconda classe*** per distinguerli dai ***conduttori di prima classe***, che conducono la corrente elettrica senza subire decomposizione alcuna (metalli, carbone).

Intanto conviene avvertire che i due *ioni*, che la corrente elettrica permette di constatare nelle soluzioni, esistono già in queste in uno

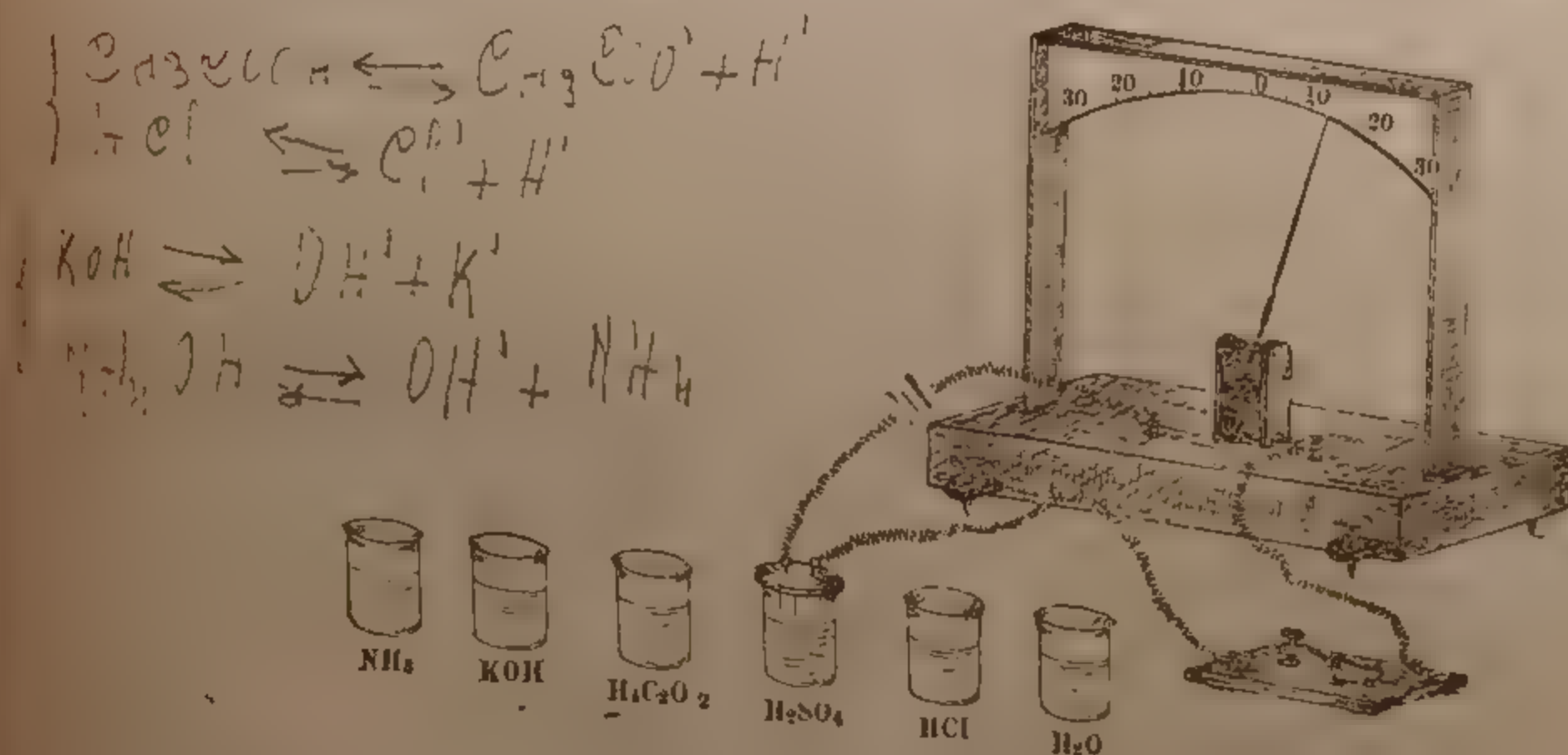



Fig. 67.

stato di libertà tale, che permette quegli scambi fra ioni in cui consistono la maggior parte delle reazioni che avvengono nelle soluzioni. E ciò è dimostrato anche dal fatto che *la conducibilità elettrica della soluzione aumenta di pari passo colla velocità di reazione o energia di combinazione.*

Così fino ad ora abbiamo accennato ad *acidi più o meno energici.* Ebbene è facile constatare sperimentalmente che gli acidi più ener-

---

[1] Ciò avviene anche per alcuni altri solventi, e per i sali allo stato di fusione.

gici sono quelli le cui soluzioni hanno maggiore conducibilità elettrica quindi *sono più fortemente dissociati nei loro ioni.*

Si inserisca nel circuito della corrente di una *pila* un galvanometro (fig. 67) e si facciano terminare i due poli del circuito stesso a due lastrine di platino fissate ad un pezzo di ebanite che possa servir di coperchio a diversi bicchieri uguali fra loro. Si ponga in questi bicchieri rispettivamente, acqua, acido cloridrico, potassa caustica ed ammoniaca in modo che le soluzioni siano *equivalenti.* [1]) Immergendo le lastrine nel recipiente contenente acqua pura la corrente non passa e il galvanometro non devia. Devierà invece fortemente quando si immergano nel recipiente contenente acido cloridrico, che è fortemente dissociato (e perciò conduce bene la corrente elettrica), una deviazione poco minore si osserverà coll'acido solforico e molto minore coll'acido acetico ($H_4C_2O_2$) perchè quest'ultimo acido è poco dissociato e quindi poco conduttore.

Si osserverà poi una forte deviazione colla potassa caustica (base energica) e una debole deviazione coll'ammoniaca (base più debole).

Quindi potremo usare indifferentemente le espressioni acido *energico* o *molto dissociato*, ed acido *debole* o *poco dissociato* altrettanto dicasi delle basi, sempre *quando si considerino in soluzione acquosa.*

Dicesi poi ***grado di dissociazione*** la percentuale di particelle dissociate che esistono in una soluzione e questo varia colla concentrazione e colla temperatura.

E questa determinazione del *grado di dissociazione* può farsi misurando la conducibilità elettrica delle soluzioni. Si giunge a determinare così che una *soluzione decinormale* (v. pag. 124) di acido cloridrico (ossia contenente una grammi-molecola = 36,5 gr. in 10 litri) è dissociato al 95 % mentre acidi che sono meno energici di quello a parità di concentrazione sono molto meno dissociati. L'acido acetico, per es. in soluzione decinormale (60 gr. per 10 litri) è dissociato solo all'1,1 %.

Ebbene, se le soluzioni normali di questi due acidi si fanno reagire con uguale quantità di un metallo facilmente attaccabile da essi (per es. zinco o magnesio) le quantità di idrogeno che si rendono libere *in un determinato tempo* sono proporzionali alla dissociazione di questi acidi. Perciò *la energìa di reazione* è proporzionale alla *ionizzazione* delle sostanze reagenti.

Tutti gli elettroliti dànno nelle determinazioni del peso molecolare con metodi osmotici risultati superiori al calcolato per la molecola intera perchè i loro ioni si comportano come molecole indipendenti; questo fatto è stato una brillante conferma della ipotesi della dissociazione elettrolitica, poichè i composti scissi in due ioni dànno, in soluzione molto diluita, abbassamenti doppi di quelli calcolati per la molecola intera, quelli scissi in tre ioni (es. $2\,H^{\cdot} \ldots SO_4)''$ dànno abbassamenti tripli ecc., cioè gli ioni si comportano anche in questo caso come molecole indipendenti.

---

(1) Due soluzioni sono *equivalenti* quando in un litro contengono la stessa quantità di idrogeno o un *equivalente* di metallo (v. § 72 a pag. 124).

69. **Velocità di reazione degli acidi e delle basi.** — Occorre fissar bene l'attenzione sul fatto ora accennato che soluzioni equivalenti (cioè entrambe contenenti una medesima quantità di idrogeno di un acido o di una base sono, è vero, capaci di compiere un'azione equivalente; ma la ***velocità di reazione***, cioè la loro energia, dipende dal loro *grado di dissociazione*. Così se si fanno agire soluzioni decinormali di acido cloridrico, solforico e acetico su di un metallo (ad es. zinco o magnesio) la quantità del metallo che *alla fine dell'operazione* è passato allo stato di sale o dell'idrogeno che si è svolto *è sempre la stessa*; ma se si misura la quantità di idrogeno che si svolge in un dato tempo si vede che è maggiore per l'acido cloridrico che per l'acido solforico e molto minore nell'acido acetico. Anzi la quantità d'idrogeno svolto in un medesimo tempo da soluzioni equivalenti dei tre acidi è sensibilmente proporzionale al loro grado di dissociazione, e quindi può servire di misura della loro energia.

L'esperienza si può disporre come indica la figura 68, mettendo cioè in tre boccette uguali soluzioni equivalenti di acido cloridrico, solforico ed acetico colla stessa quantità di metallo (magnesio o zinco); in modo che l'idrogeno che si svolge si raccolga in campanelle. Più rapidamente avviene la reazione coll'acido cloridrico, meno rapidamente con acido solforico, più lentamente con acido acetico ($H_4C_2O_2$). Al termine della reazione però la quantità d'idrogeno svoltosi è uguale nelle tre campanelle.

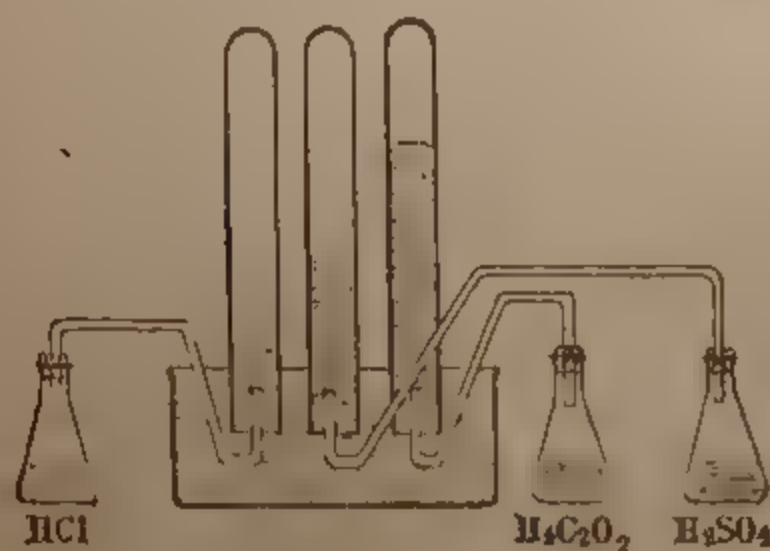



Fig. 68.

70. **Caratteri degli ioni.** — Gli ioni si distinguono adunque dalle altre parti costitutive ordinarie delle combinazioni chimiche in questo; che hanno sempre le stesse proprietà, qualunque sia l'altro ione a cui sono associati; essi si differenziano ugualmente dagli elementi liberi e dalle combinazioni della stessa composizione primieramente perchè hanno proprietà diverse e poi perchè *si presentano sempre in coppie*. Così l'*ione idrogeno* degli acidi è *assolutamente diverso dal gas idrogeno ordinario* poichè mentre quello presenta le reazioni acide che abbiamo sopra esposte, l'idrogeno gassoso non ne presenta alcuna; e mentre l'idrogeno libero è gassoso e quasi insolubile nell'acqua, l'*ione idrogeno non è conosciuto che nelle soluzioni.* Del pari l'ione elettronegativo dell'acido cloridrico è certamente l'ione cloro (essendo formato questo composto solo da idrogeno e cloro) e questo ha proprietà ben diverse dal cloro gassoso, non avendone nè il colore, nè l'odore nè le sue proprietà decoloranti; esso non esiste allo stato di gas, ma solamente in soluzione.

Possiamo dire perciò che sono acidi i corpi che contengono nelle loro soluzioni l'*ione idrogeno* (H-ione) e basi quei corpi che hanno l'*ione ossidrile* (OH-ione); sali i corpi formati da un ione elettropo-

sitivo (metallico) e di un ione elettronegativo (alogeno o radicale alogenico). Così tutti i cloruri contengono oltre al catione metallico, il cloro-ione; tutti i solfati contengono oltre al catione metallico, l'anione SO_4 (solfatione) ecc., e *l'anione dei sali è quello stesso degli acidi da cui sono formati.*

Berzelius, [1] che fu tra i primi a considerare i sali come formati da due parti distinte, li riteneva composti di un ossido metallico (base) e con un'anidride (acido).

Berzelius classificava i corpi secondo il modo di comportarsi nei fenomeni elettrolitici, e riteneva che la differenza di stato elettrico, riconoscibile al modo di comportarsi colla corrente elettrica corrispondesse ad un rapporto nella affinità degli elementi o che corpi elettricamente opposti avessero maggiore affinità fra loro. Egli aveva classificato gli elementi ed i radicali in una serie in cui cominciando dal potassio che era il primo degli elementi elettropositivi si giungeva fino al cloro ed al fluoro ultimi elementi elettronegativi. Egli stesso però aveva riconosciuto che tale classazione aveva solo un valore relativo. Fondava così la teoria elettrochimica che per lo addietro si prestava bene a spiegare molti fatti, ma non era di generale applicazione e doveva cadere in abbandono, come difatti avvenne fino a che non si trasformò nella teoria della dissociazione elettrolitica.

71. Valenza degli ioni. — Si applicano gli stessi concetti della valenza dei radicali. Così essendo l'H-ione monovalente lo è di pari l'ione Cl′ che gli fa equilibrio; l'anione SO_4 che fa equilibrio a due H-ioni è invece bivalente, l'ione Al‴ che fa equilibrio a tre ioni Cl′ è trivalente ecc.

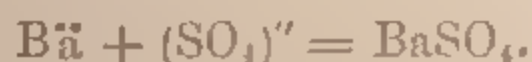
Questo modo di considerare le sostanze saline in soluzione semplifica assai il modo di intendere le reazioni che avvengono fra le soluzioni stesse. Infatti sapendo che qualunque sale solubile del bario in presenza di una soluzione qualunque contenente l'ione solfato $(SO_4)''$ dà luogo a formazione di $BaSO_4$,

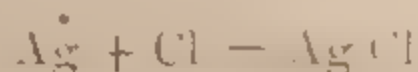
---

[1] **Jons Jakob Berzelius** nato il 20 agosto 1779 a Wäfversunda piccolo paese della Svezia fu certamente uno dei più grandi e fecondi scienziati del suo tempo, che pur ne ebbe di sommi. Studiò da principio chimica ad Upsala ma poco contento dei suoi maestri passò allo studio della medicina e ne esercitò la professione senza però abbandonare gli studî prediletti. I suoi primi lavori sull'azione della corrente galvanica sui sali, gli valsero il posto di assistente e cinque anni dopo (1807) di professore di medicina e farmacia a Stoccolma. Fu il primo che iniziasse un corso di lezioni sperimentali, e alla sua straordinaria abilità sperimentale si debbono le prime esatte dimostrazioni della dottrina delle proporzioni chimiche Restano memorabili le sue ricerche sperimentali sul selenio, sui solfati, sui ferrocianuri, sui composti del fluoro e molti altri; a lui sono dovuti esatti metodi analitici anche oggi impiegati. Cercò per primo di stabilire i pesi atomici in base ai risultati dell'analisi chimica (pag. 90) contribuendo potentemente al diffondersi della teoria atomica. Nella polarità elettrica propria degli atomi vide la causa della riunione degli elementi secondo le proporzioni definite. Dallo studio dell'azione della corrente elettrica sui sali fu condotto ad ammettere le due parti distinte, agenti indipendentemente, che egli credette essere l'anidride (acido) e l'ossido metallico (base). Sebbene questo modo di vedere non fosse completamente esatto (come abbiamo visto) perchè le due parti in cui un sale è scisso sono il catione e l'anione, tuttavia non si può disconoscere nella teoria dualistica di Berzelius il primo germe della teoria della dissociazione elettrolitica sviluppatosi più tardi. Del resto le formole dualistiche di Berzelius ($CaO.SO_3$ invece di $CaSO_4$; $K_2O.SO_3$ invece di K_2SO_4; $SiO_2.CaO$ invece di $CaSiO_3$ ecc.) sono ancora impiegate con vantaggio in mineralogia, metallurgia ed in altre applicazioni chimiche in cui necessita metter bene in evidenza i rapporti fra i costituenti di certi determinati composti.

Dal 1818 Berzelius fu fatto nobile e nel 1835 nominato barone. Morì il 7 agosto 1848 carico di onori, meritamente conseguiti.

tutte le numerose reazioni dei diversi sali solubili [illegible] possono essere espresse:

$$\ddot{Ba} + (SO_4)'' = BaSO_4.$$

Del pari le reazioni dei sali solubili di argento coi cloruri solubili [illegible] acido cloridrico):

$$\dot{Ag} + Cl = AgCl$$

Tali reazioni diconsi *reazioni ioniche.*

72. Equivalente, degli acidi, delle basi e dei sali - Soluzioni normali. — Dicesi ***equivalente di un acido*** *la quantità di esso che contiene un grammo di idrogeno.* Così un equivalente di acido cloridrico HCl, è = 36,5 gr. di questo acido, e per ogni altro acido contenente un solo atomo d'idrogeno, l'equivalente corrisponde alla ***grammi-molecola*** di esso.

Ma per gli acidi che hanno nella loro molecola due atomi d'idrogeno, l'equivalente è solo la metà della *grammi-molecola*; così per l'acido solforico è $\frac{H_2SO_4}{2} = gr. \frac{98}{2} = 49$; per l'acido fosforico l'equivalente è $\frac{H_3PO_4}{3} = gr. \frac{3 + 31 + 64 =}{3} = 32,66$ ecc.

Parimenti dicesi ***equivalente di una base*** *la quantità di essa che si combina con un equivalente di qualsivoglia acido*; per es. gr. 40 di NaOH; gr. 56 di KOH; 37 gr. di $Ca(OH)_2 = \left(\frac{Ca(OH)_2}{2}\right)$; ecc.

Soluzioni contenenti in un litro equivalente di un acido o di una base, diconsi ***soluzioni normali*** e parimenti diconsi *seminormali, decinormali* ecc. le soluzioni contenenti $^1/_2$ o $^1/_{10}$ dell'equivalente. (1)

È chiaro che volumi uguali di soluzioni normali di un acido e di una base si neutralizzano reciprocamente formando un sale neutro, mentre l'H dell'acido e l'OH della base formano una molecola d'acqua. La quantità di sale formatasi da un equivalente di acido e un equivalente di base dicesi *equivalente del sale*, e *soluzioni normali* di un sale quelle che ne *contengono l'equivalente in un litro di soluzione.*

Poichè esistono sostanze coloranti (*indicatori*) che, come il *tornasole*, hanno colori diversi in presenza di piccole quantità di acidi o di basi, e un colore speciale quando queste due sostanze sono in quantità equivalenti (reazione neutra), si può facilmente sapere quanto di un dato acido o di una base sia in una soluzione, aggiungendovi la quantità di una soluzione normale di base o di acido necessario a neutralizzarla. Questa proprietà è impiegata sovente nelle analisi chimiche per determinare la quantità di sostanza contenuta in una soluzione desumendola dalla quantità di *soluzione titolata* (normale, seminormale, ecc.) occorrente a compiere una reazione. Tali analisi diconsi **Analisi volumetriche.**

---

(1) Si usano per lo più le indicazioni: sol. N (soluzione normale) sol. $\frac{N}{2}$ (soluzione seminormale); sol. $\frac{N}{10}$ (soluzione decinormale) ecc.

VI. — Zolfo e suoi composti. — Elementi affini allo zolfo.

Nei suoi primordî la chimica scientifica, tale quale era al principio del secolo XIX, si poteva dire la chimica dell'ossigeno. Lavoisier [1] aveva dimostrato che questo importantissimo elemento combi-

---

[1] **Anton Lorenzo Lavoisier**, a giusta ragione considerato come il fondatore della moderna chimica, nacque a Parigi (1743); il padre che era ricco negoziante, volle bene istruirlo. A 21 anni concorreva ad uno dei premi dell'Accademia delle scienze (per l'illuminazione pubblica); 4 anni dopo era eletto membro dell'Accademia medesima; e da quel momento in poi dedicava tutto se stesso ai lavori di laboratorio e alle speculazioni scientifiche. Le importanti memorie da lui comunicate a quell'istituto e la crescente sua reputazione di sagace indagatore gli procurarono la piena fiducia di M. Turgot, in quel tempo (1776) Ministro e l'Ufficio di Direttore generale delle salnitriere e delle polveri; nel quale in breve tempo seppe moltiplicare la produzione del nitro, liberare la travagliata Francia dalla soggezione che per la necessità del nitro indiano aveva con la Inghilterra, migliorare la polvere da cannone e recare molti altri vantaggi al proprio paese. Ciò non ostante nei giorni del terrore il grand'uomo, perchè interessato nelle manifatture dello stato, cadde quarto dei ventotto *fermiers généraux* che furono nello stesso giorno ghigliottinati macchiando quella nazione di un'incancellabile stigmate di feroce insania! A nulla valsero i tanti titoli di beneficenza, i grandi servigi resi al paese, le memorande scoperte scientifiche già fatte e quelle che appena iniziate mostrava già potere, ad onore della Francia e con vantaggio della intiera umanità, ancora portare a compimento!

Le opere di Lavoisier sono comprese in 4 volumi, pubblicati nel 1864 a spese dello Stato, contengono: le ricerche sulla composizione dell'aria e dell'acqua, in special modo sopra l'ossigeno e sull'azoto; la teoria chimica della combustione e della respirazione; la composizione degli acidi, delle basi, dei sali, non che delle sostanze organiche non pochi lavori di chimica applicata alle industrie, ed altre ricerche di minore importanza, segnatamente molte esperienze inedite che si trovano nel giornale del suo laboratorio registrate per cura della moglie di lui, fedele, costante compagna dei suoi studii quasi fino al giorno fatale del suo sacrificio.

Egli ebbe la parte principale nella riforma e nel perfezionamento della nomenclatura, che è una delle glorie della sua scuola; alla quale oltre Guyton de Morveau, Berthollet (savojardo, che riconobbe la composizione dell'ammoniaca) e Fourcroy, appartenne anche Chaptal, e si accostarono poi Bergmann, Westrumd, Crell, Wiegleb, e soprattutto **Cavendisch** (nato a Nizza nel 1731 e morto a Londra nel 1810) già partigiano dell'ipotesi del flogisto ed a cui dobbiamo, tra le altre, la scoperta dell'idrogeno (§ 32), e il riconoscimento della composizione dell'acido azotico.

Al principio del secolo scorso la scuola di Lavoisier aveva gran numero di cultori e di seguaci calorosi in tutte le parti del mondo civile, ed impossibile sarebbe anche per sommi capi ricordare in questi brevi cenni storici le principali scoperte compiute in un quarto di secolo da tanti valorosi scienziati.

nandosi coi metalli dava origine agli ossidi, i quali si comportano come basi; combinandosi cogli elementi non metallici (zolfo, fosforo, carbonio) produceva le anidridi (acidi anidri) e dalla unione degli ossidi con gli acidi risultavano i sali. I continuatori dell'opera dell'insigne maestro, si accorsero che le dottrine sue avevano un significato molto più generale di quello che non sarebbe [illegible]. Se infatti la scienza fondata da Lavoisier era e doveva esser la *chimica dell'ossigeno*, con l'estendere i fondamenti da lui stabiliti, poteva e doveva diventare la *chimica generale*. Molte delle relazioni formulate per le combinazioni ossigenate si applicarono egualmente bene ad altre; ed alcune norme particolari si appalesarono poi come regole generali. Infatti i composti dell'ossigeno hanno molta analogia coi composti dello zolfo; altro elemento che passiamo a descrivere insieme con le principali sue combinazioni.

73. Zolfo. S = 32,07. - **Suoi caratteri ed estrazione.** — Lo zolfo è un elemento diffusissimo in natura, libero e combinato. Si trova

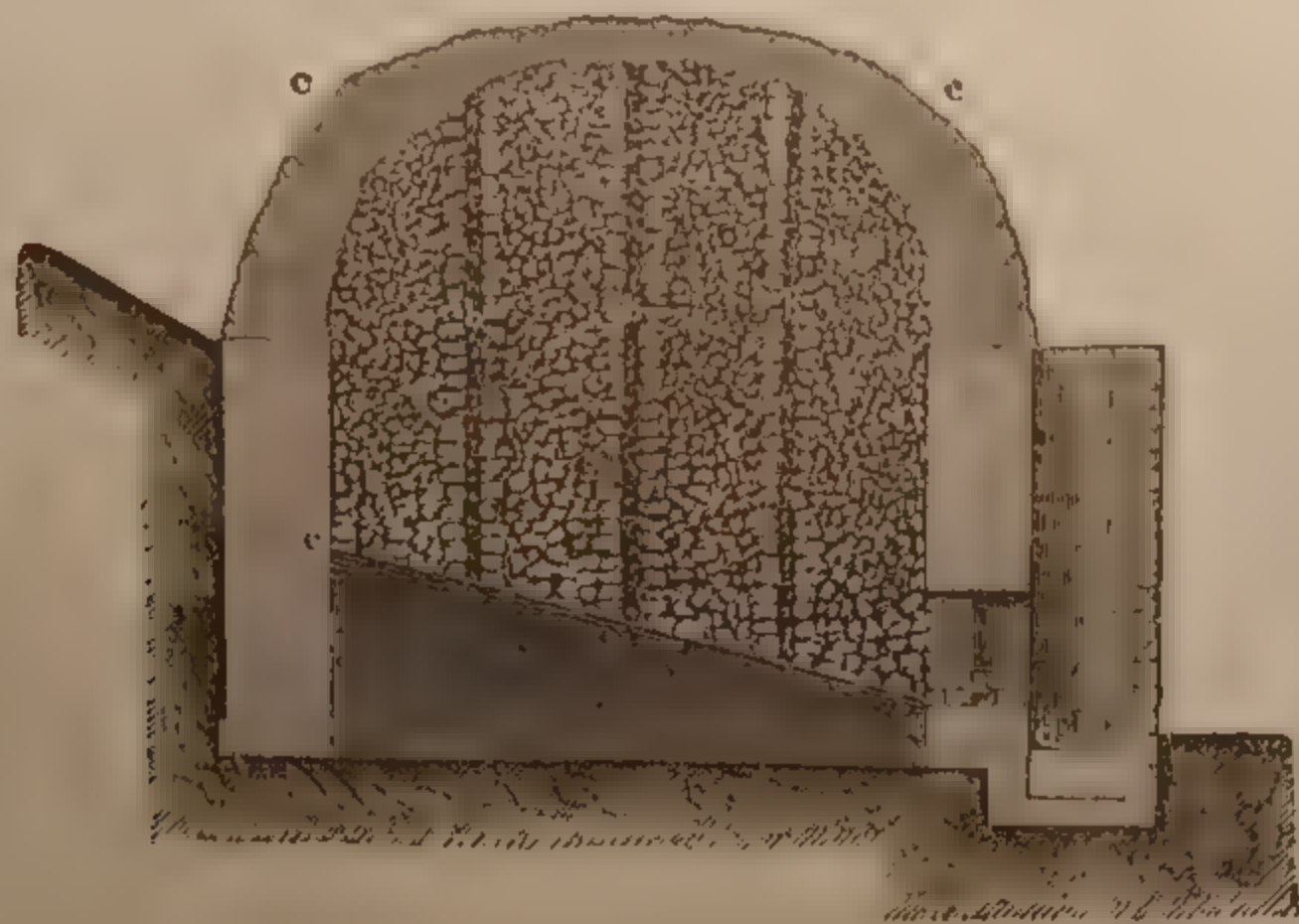



Fig. 69.

libero, spesso in prossimità di cratèri vulcanici in Sicilia, in Romagna, nella Luisiana (S. U. d'America), nel Giappone, e la sua grande abbondanza fra noi, fa di questo corpo una vera ricchezza nazionale. Combinato coi metalli forma i *solfuri*, ed unito nello stesso tempo con i metalli e con l'ossigeno dà origine ai *solfati*; fa parte inoltre di diverse materie organiche (proteine, tessuto corneo ecc.).

Si ottiene lo zolfo, o accatastando il minerale solfifero entro forni cilindrici detti *calcaroni* (fig. 69), avendo cura di lasciare dei canali per il passaggio dell'aria. Si copre il tutto prima con minerale triturato poi con altro minerale già calcinato e si dà fuoco alla massa dalla parte inferiore. Essendo l'accesso dell'aria assai limitato, lo zolfo brucia lentamente e la più gran parte dello zolfo che non brucia, fonde e scolando sul fondo inclinato si raccoglie all'esterno

nella vasca *d* separato dall'argilla e dalle mat[illegible] [illegible]gnavano. In tal guisa va perduto circa un terz[illegible] [illegible] nel minerale. Ai calcaroni vanno sostituendosi i *forni rigeneratori* [illegible] cui la combustione avviene in camere di muratura chiuse, [illegible] che i prodotti della combustione dello zolfo, anzichè andare nell'atmosfera, passano a scaldare le camere appena caricate, ottenendosi così un rendimento assai maggiore. Negli stabilimenti più moderni si fa fondere lo zolfo col vapore d'acqua soprariscaldato a [illegible] atmosfere. In Romagna ed a Pozzuoli invece si distilla il minerale greggio in vasi di terra, detti *galere*, disposti in due file entro forni (*forni a galere*), e comunicanti per mezzo di tubolature laterali con altri vasi consimili posti

Fig. 70.

fuori del forno. La distillazione dello zolfo si può anche effettuare con maggiore economia di combustibile colla disposizione indicata dalla figura 70: un focolore scalda contemporaneamente una grossa caldaia di ghisa *a* per mezzo di appositi tubi conduce i prodotti della combustione a riscaldare la camera di muratura *g* nella quale si colloca il minerale solfifero grezzo. Quando questo materiale è scaldato in modo che lo zolfo sia fuso, si fa scendere questo per mezzo della porta *h* nella caldaia sottostante, dove, per l'elevata temperatura, lo zolfo distilla, e passando per il tubo *d* si condensa nel recipiente *e*, dal quale si fa uscire allo stato liquido aprendo il rubinetto *f* per raccoglierlo nel recipiente sottostante.

Lo zolfo grezzo, si purifica anche o come si dice industrialmente, *si raffina* mediante un apparecchio (fig. 71), che consiste in un recipiente *h*, in cui si fa fondere lo zolfo che scende nel cilindro di ghisa *c*, più prossimo al fornello, dove bolle e si volatilizza. Il vapore di zolfo si fa entrare in una grande camera in muratura *s* col pavimento leggermente inclinato, in cui si condensa. Al principio dell'ope-

razione quando la camera è ancora fredda, lo zolfo si sublima sulle pareti in polvere finissima e forma i *fiori di zolfo*; più tardi si ottiene anche liquido al fondo e aprendo l'apertura *r* situata nella parte più bassa del pavimento della camera *s* si fa colare in forme, dove si solidifica.

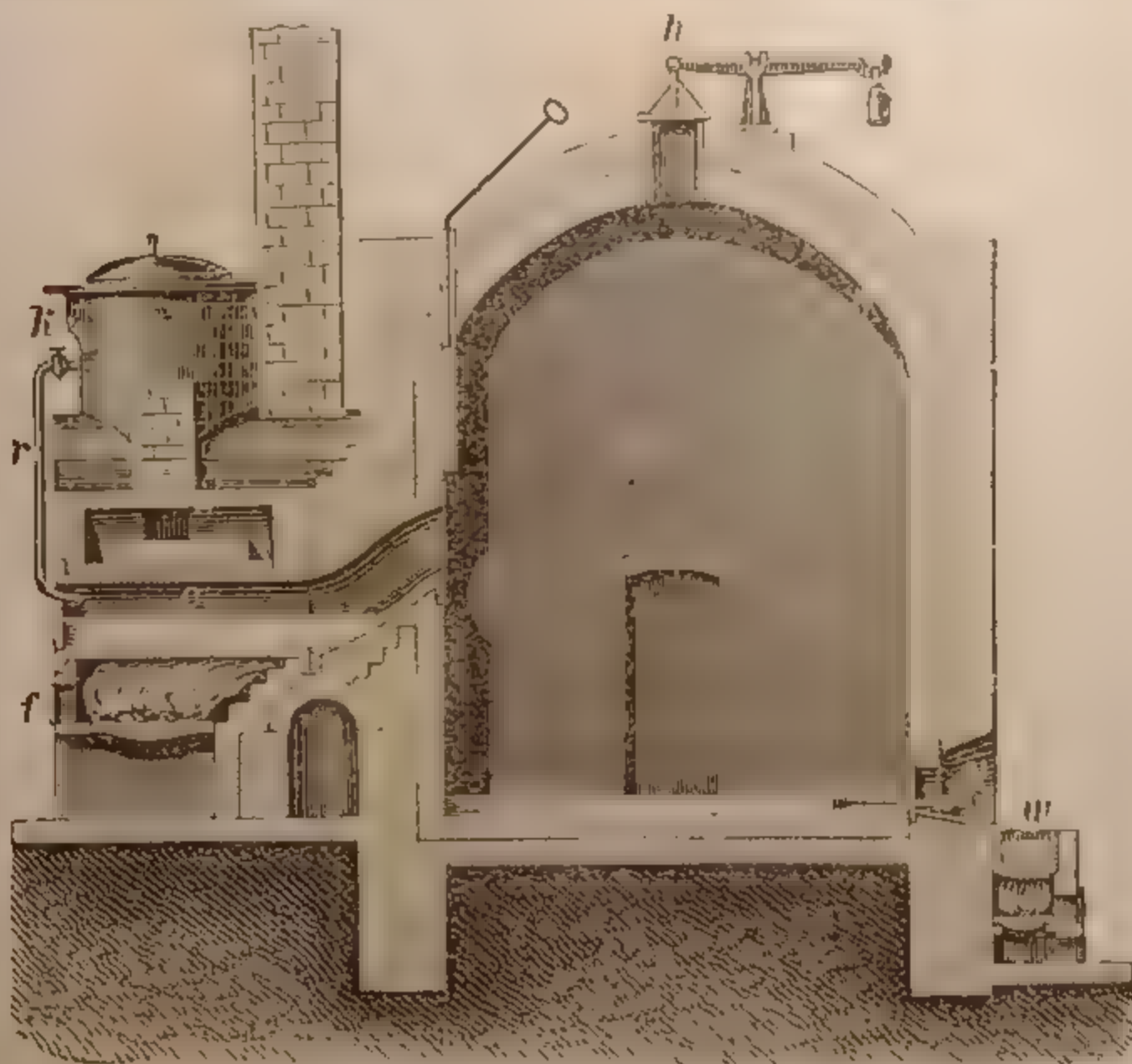
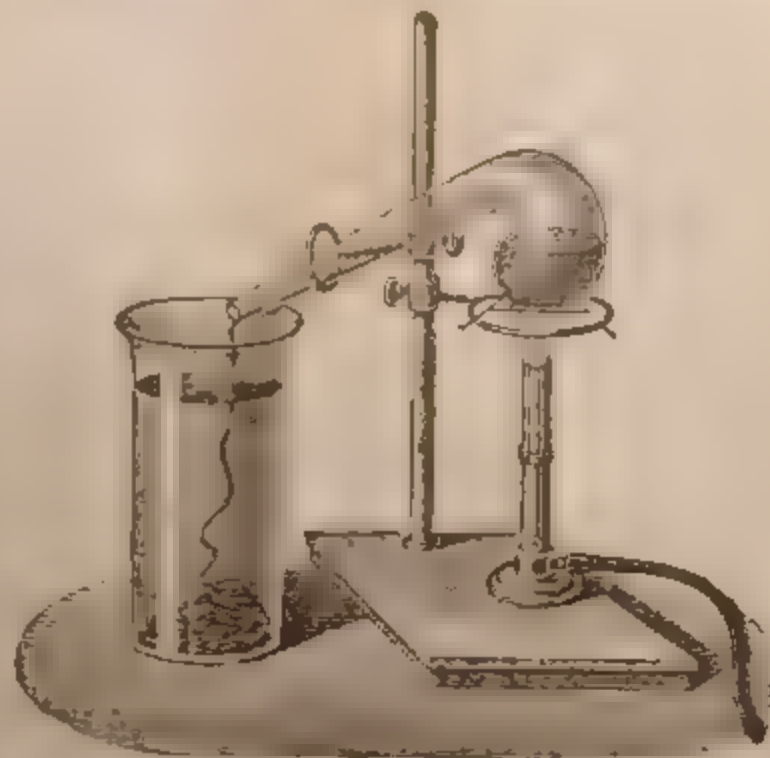



Fig. 71.

Lo zolfo è solido, giallo-citrino. Ha la densita che varia da 1,96 a 2,07. Insolubile nell'acqua e nell'alcol, si scioglie nel solfuro di carbonio, nel cloruro di zolfo, e dalla soluzione cristallizza in ottaedri trimetrici (*rombici*), come si trova anche in natura. Fonde a 114^0,5 e raffreddato lentamente cristallizza in prismi monoclini, che presto divengono opachi convertendosi in aggregati di minuti cristalli trimetrici. Se però si scalda *rapidamente* lo zolfo rombico, esso (non essendosi ancor convertito in zolfo monoclino) fonde a 120^0. La trasformazione dello zolfo monoclino in rombico e viceversa avviene esattamente alla temperatura di 95^0,4. A questa temperatura le due forme cristalline sono entrambe stabili, a temperatura superiore è stabile solo la forma monoclina, a temperatura inferiore la forma rombica. Questo ***punto di trasformazione*** *o di transizione* ha perciò molta analogia col *punto di fusione*, al di sopra del quale è solo stabile la forma liquida, e al di sotto di esso la forma solida. Lo zolfo quindi è dimorfo. Scaldato oltre il punto di fusione, si fa bruno e denso come pece: a 160^0 ha la massima viscosità sopra 330^0 torna liquido, scorrevole, rosso-bruno, e a 450^0 bolle. Colato nell'acqua fredda, quando è fuso a 330^0 circa, si rapprende in una massa molle plastica, detta *zolfo amorfo* od *elastico*, che indurisce col tempo. Si può ottenere anche lo *zolfo elastico* mettendo dello zolfo in una storta di

vetro riscaldata da una fiamma a gas (fig. 72). *Lo zolfo si condensa* nel collo della storta e cadendo liquido e caldo nel recipiente d'acqua sottoposto si rapprende allo stato plastico. Lo zolfo *elastico* non si scioglie completamente nel solfuro di carbonio. Dalle soluzioni di alcuni composti di zolfo (*tiosolfati*, *polisolfuri*) può ottenersi cogli acidi un'altra varietà amorfa di zolfo, in tenue polvere biancastra solubile nel solfuro di carbonio, detto *magistero di zolfo* o *zolfo precipitato*.

Fig. 72.

Questi *stati allotropici* si spiegano come per l'ozono, cioè ammettendo che la molecola dello zolfo sia nei diversi stati formata da un numero diverso di atomi. Che lo zolfo possa dar luogo a molecole composte di numero diverso di atomi, si rileva anche dalla densità del suo vapore (e conseguentemente dal suo peso molecolare), che è diverso, alle diverse temperature, come già dicemmo (v. nota a pag. 97). A 468° il suo vapore è di color rosso-cupo ed ha la densità di 7,937 ($=S_8$); a 1000° la densità scende a 2,218 ($=S_2$).

Usi e produzione. — Impiegasi lo zolfo nella fabbricazione della polvere pirica, per la preparazione dell'acido solforico puro, del solfuro di carbonio, per combattere alcune malattie crittogamiche della vite, nella fabbricazione dei fiammiferi di legno, per vulcanizzare il caucciù, per imbiancare la seta e la lana, per fissare i pezzi metallici negli incavi praticati nella pietra e in molti altri usi che indicheremo appresso.

La maggior parte dello zolfo si produce in Sicilia (oltre 500 mila tonnellate all'anno fino al 1914), in Romagna se ne ottengono circa 40 mila tonnellate annue. Però da qualche anno la produzione di zolfo americano fa alla industria nazionale una temibile concorrenza. Il prezzo variava da lire 14 al quintale se greggio, ed in pezzi; a lire 22 se trattasi di *fiori di zolfo* finissimi. Lo zolfo precipitato o magistero di zolfo costava da 80 a 100 al quintale. Nel 1917 lo zolfo era quotato a L. 334 la tonn. e la produzione italiana fu circa 230.000 tonnellate.

74. Cenno sui solfuri. — Vedemmo già molto indietro (pag. 25), che zolfo e ferro si uniscono direttamente e formano un composto che si dice solfuro di ferro. Come il ferro si comportano il rame, il mercurio, il carbonio e molti altri elementi e si hanno così solfuri di ferro (FeS), di rame (CuS), di mercurio (HgS), di carbonio (CS_2), di potassio (K_2S).

Analizzando questi solfuri, e mettendo a confronto i rapporti che passano fra le quantità di zolfo e dei metalli, con quelli che passano negli ossidi corrispondenti fra ossigeno e metallo, agevolmente si vede la relazione che esiste fra queste due serie di composti.

Ossido potassico	O : 16 : : K : 78,2		Solfuro potassico	S : 32 : : K : 78,2
» zincico	O : 16 : : Zn : 65		» zincico	S : 32 : : Zn : 65
» ramico	O : 16 : : Cu : 63,6		» ramico	S : 32 : : Cu : 63,6
» ferroso	O : 16 : : Fe : 56		» ferroso	S : 32 : : Fe : 56
» mercurico	O : 16 : : Hg : 200.		» mercurico	S : 32 : : Hg : 200.

Si vede che a tutti gli ossidi, in cui sono contenute 16 p. di ossigeno, ossia il peso di 1 atomo di ossigeno, corrispondono solfuri, in cui per una quantità di metallo uguale a quella contenuta negli ossidi, trovansi 32 p. di zolfo. Il fatto che nella molecola di nessun composto solforato si contiene meno di 32 di zolfo, sta ad indicare che 32 [1] è il suo peso atomico.

75. **Idrogeno solforato** = H_2S. — Sottoponendo all'azione di un acido energico (ad esempio acido cloridrico) il solfuro di ferro, si svolge un gas fetido, che si chiama *idrogeno solforato*, o ***acido solfidrico***, e la reazione avviene secondo l'equazione:

$$FeS + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

Quasi tutti i solfuri si comportano in modo simile.

Se si confronta la reazione che avviene fra un ossido e lo stesso acido:

$$FeO + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2O,$$

si vede che le reazioni corrono parallele, e che nello stesso modo che il solfuro di ferro ha analogia, come già dimostrammo, con l'ossido corrispondente, così l'idrogeno solforato ha una evidente analogia di costituzione coll'acqua.

L'analogia fra gli ossidi e i solfuri è dimostrata altresì dal fatto, che come vi sono ossidi che con l'acqua formano *idrati*, così vi sono solfuri che coll'idrogeno solforato dànno composti che per avere analoga composizione, si dicono *solfidrati*:

$$\underset{\text{ossido potassico}}{K_2O} + H_2O = \underset{\text{idrato potassico}}{2\,KOH}; \qquad \underset{\text{solfuro potassico}}{K_2S} + \underset{\text{idrogeno solforato}}{H_2S} = \underset{\text{solfidrato potassico}}{2\,KSH}.$$

L'idrogeno solforato si prepara col mezzo sopra indicato, per l'azione cioè dell'acido cloridrico o solforico sopra il solfuro di ferro, e per lo più in un apparecchio di Kipp (già descritto per la preparazione dell'idrogeno, v. pag. 56); in cui si pongono a reagire l'acido solforico e il solfuro di ferro. Molto usato è anche l'apparecchio di Deville rappresentato dalla figura 73, in cui delle due boccie comunicanti, quella A contiene solfuro di ferro, l'altra acido solforico o cloridrico; quando si chiude il rubinetto R l'idrogeno solforato respinge l'acido nella boccia B e lo sviluppo cessa.

L'idrogeno solforato si trova anche allo stato naturale nelle acque sulfuree, e nelle mofette; è un gas senza colore, fetido, della densità 1,18 in rapporto all'aria, che si scioglie nell'acqua (4,37 volumi di gas in 1 vol. di acqua a 0°) e la sua soluzione presenta tutte le proprietà del

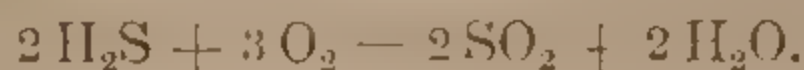
---

(1) Come al solito — per non dover dare cifre difficili a ritenersi — scriviamo nel corso del ragionamento i pesi atomici approssimati. Secondo esattissime determinazioni il peso atomico dello zolfo fu stabilito in 32,07 per O = 16 ovvero 31,81 per H = 1.

gas. A 17 atmosfere di pressione si liquefà a temperatura ordinaria, bolle a — 60°,1 e a — 83° si solidifica e cristallizza.

Fig. 73.

L'idrogeno solforato brucia all'aria con fiamma azzurrognola, e forma *anidride solforosa* ed acqua:

$$2\,H_2S + 3\,O_2 = 2\,SO_2 + 2\,H_2O.$$

Se si accosta ad una fiamma di idrogeno solforato un piatto freddo di porcellana, la combustione avviene incompletamente e si depone parte dello zolfo in polvere finissima mentre si forma acqua:

$$2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + 2\,S.$$

Lo stesso fatto avviene se l'aria è in quantità insufficiente.

Analizzando l'idrogeno solforato, si trova che è composto di 94,1 % di zolfo e 5,9 % di idrogeno; cioè per 1 p. d'idrogeno vi sono 16 p. di zolfo; o meglio (essendo il suo peso molecolare dedotto dalla densità $= 1{,}18 \times 28{,}8 = 34$), 2 parti di H e 32 di S; quindi la sua formola è $= H_2S$.

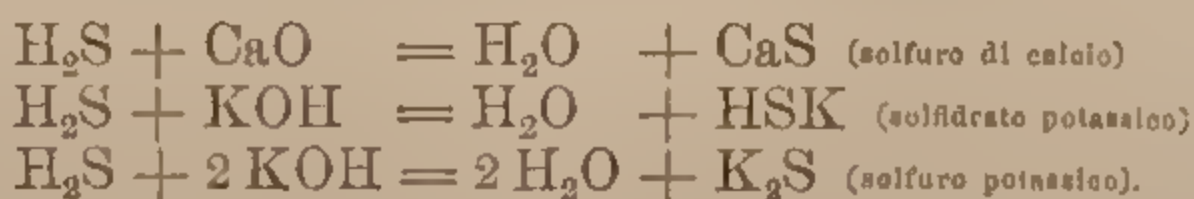
Fig. 74.

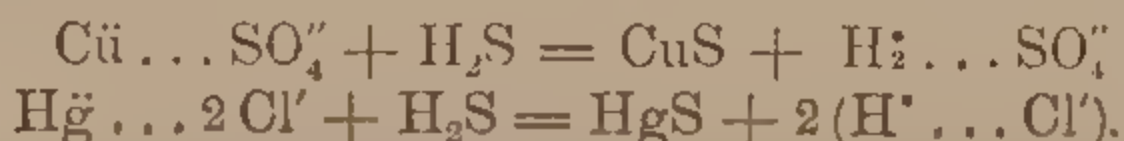
Si può verificare la composizione dell'idrogeno solforato anche scomponendo il gas solfidrico in una campanella ricurva come nella figura 74; ciò che si fa introducendovi un pezzetto di stagno. Questo si combina collo zolfo, e il gas che rimane si può riconoscere per idrogeno; inoltre il volume del gas resta invariato, ciò che prova che da ogni molecola di questo gas (H_2S) si forma una molecola di idrogeno H_2, e quindi che ogni molecola di questo gas contiene due atomi di idrogeno.

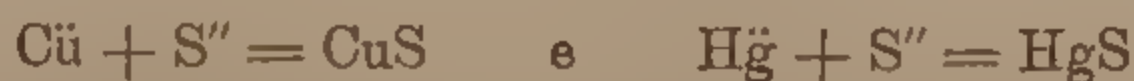
L'idrogeno solforato detona quando, misto a ossigeno si sottopone all'azione delle scintille elettriche. La soluzione reagisce un poco

acida alle carte reattive essendo *debolmente dissociato* nei suoi ioni ($2H^{\cdot} \ldots S''$) e si scompone a contatto coi metalli, che per lo più annerisce, perchè forma con essi quei composti che sono detti *solfuri*, spesso colorati in nero. Si deve considerare come un acido, poichè contiene dell'idrogeno che può essere sostituito dai metalli, e fu riconosciuto per acido nel 1789 da Berthollet, che ne fissò la composizione.

L'idrogeno solforato, o acido solfidrico, reagisce anche cogli ossidi metallici e cogli idrati formando solfuri e solfidrati:

$$H_2S + CaO = H_2O + CaS \text{ (solfuro di calcio)}$$
$$H_2S + KOH = H_2O + HSK \text{ (solfidrato potassico)}$$
$$H_2S + 2\,KOH = 2\,H_2O + K_2S \text{ (solfuro potassico).}$$

Se si versa una soluzione di idrogeno solforato nelle soluzioni dei sali di molti metalli, si formano i relativi solfuri secondo le equazioni:

$$\ddot{Cu} \ldots SO_4'' + H_2S = CuS + H_2^{\cdot} \ldots SO_4''$$
$$\ddot{Hg} \ldots 2\,Cl' + H_2S = HgS + 2\,(H^{\cdot} \ldots Cl').$$

La reazione *avviene quantitativamente per quei metalli che hanno un solfuro poco solubile negli acidi* malgrado la debole *ionizzazione* dell'idrogeno solforato, poichè appena avvenuta la reazione fra gli ioni che vi prendono parte:

$$\ddot{Cu} + S'' = CuS \quad \text{e} \quad \ddot{Hg} + S'' = HgS$$

una nuova quantità di H_2S viene dissociata, e la reazione prosegue.

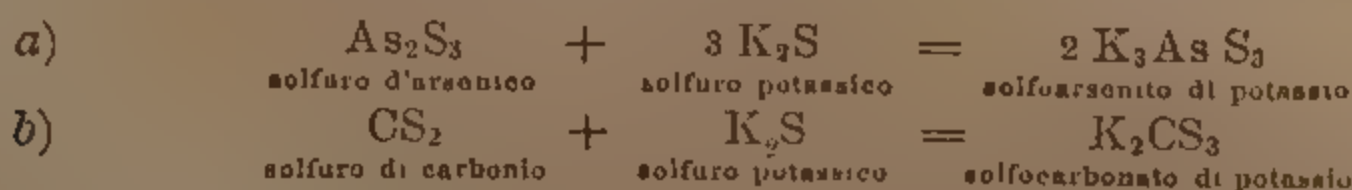
Quando invece vi fosse una troppo grande quantità di un acido energico libero, la eccessiva concentrazione di H-ioni farebbe retrocedere la ionizzazione dell' H_2S.

I *solfuri* sono, adunque per l'acido solfidrico ciò che i cloruri sono per l'acido cloridrico, i clorati per l'acido clorico, cioè i corrispondenti sali.

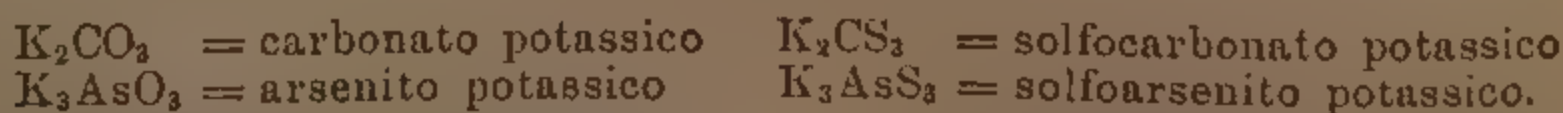
I *solfidrati* possono considerarsi come sali acidi dell'acido solfidrico.

Alcuni solfuri possono combinarsi coi solfuri alcalini al modo stesso con cui le anidridi si combinano cogli ossidi metallici, e ingenerare composti, che diconsi appunto per la loro origine *solfosali*, analoghi per costituzione ai sali ossigenati od ossisali. Così:

a) $\underset{\text{solfuro d'arsenico}}{As_2S_3} + \underset{\text{solfuro potassico}}{3\,K_2S} = \underset{\text{solfoarsenito di potassio}}{2\,K_3AsS_3}$

b) $\underset{\text{solfuro di carbonio}}{CS_2} + \underset{\text{solfuro potassico}}{K_2S} = \underset{\text{solfocarbonato di potassio}}{K_2CS_3}$

I solfuri che si comportano come anidridi diconsi *solfoanidridi*, i solfuri alcalini invece possono essere considerati come *solfobasi*, per l'analogia che hanno coi corrispondenti ossidi basici.

I solfosali corrispondono ai sali ossici per sostituzione dello zolfo all'ossigeno (V. pag. 115).

K_2CO_3 = carbonato potassico K_2CS_3 = solfocarbonato potassico
K_3AsO_3 = arsenito potassico K_3AsS_3 = solfoarsenito potassico.

Polisolfuri. — I solfuri alcalini o alcalino-terrosi possono combinarsi ad un eccesso di zolfo formando i *polisolfuri*; così K_2S sciogliendo zolfo forma i polisolfuri K_2S_2, K_2S_3, K_2S_4, K_2S_5 (vedi sali potassici). Si formano polisolfuri anche per l'ossidazione (all'aria) dei solfidrati: $2\,KHS + O = H_2O + K_2S_2$.

Gli acidi scompongono i polisolfuri liberandone lo zolfo; possono quindi i polisolfuri essere assomigliati ai perossidi che cogli acidi liberano ossigeno o formano acqua ossigenata. Dai polisolfuri infatti, per trattamento a freddo con acido cloridrico diluito si ottiene un persolfuro di idrogeno H_2S_2, liquido oleoso, che facilmente si decompone in idrogeno solforato e zolfo.

76. Anidride solforosa o biossido di zolfo — SO_2. — Lo zolfo riscaldato a 250°, brucia con fiamma azzurra; il prodotto della combustione si chiama anidride solforosa, ed è un gas senza colore, di odore soffocante, la cui densità in rapporto all'aria è = 2,23.

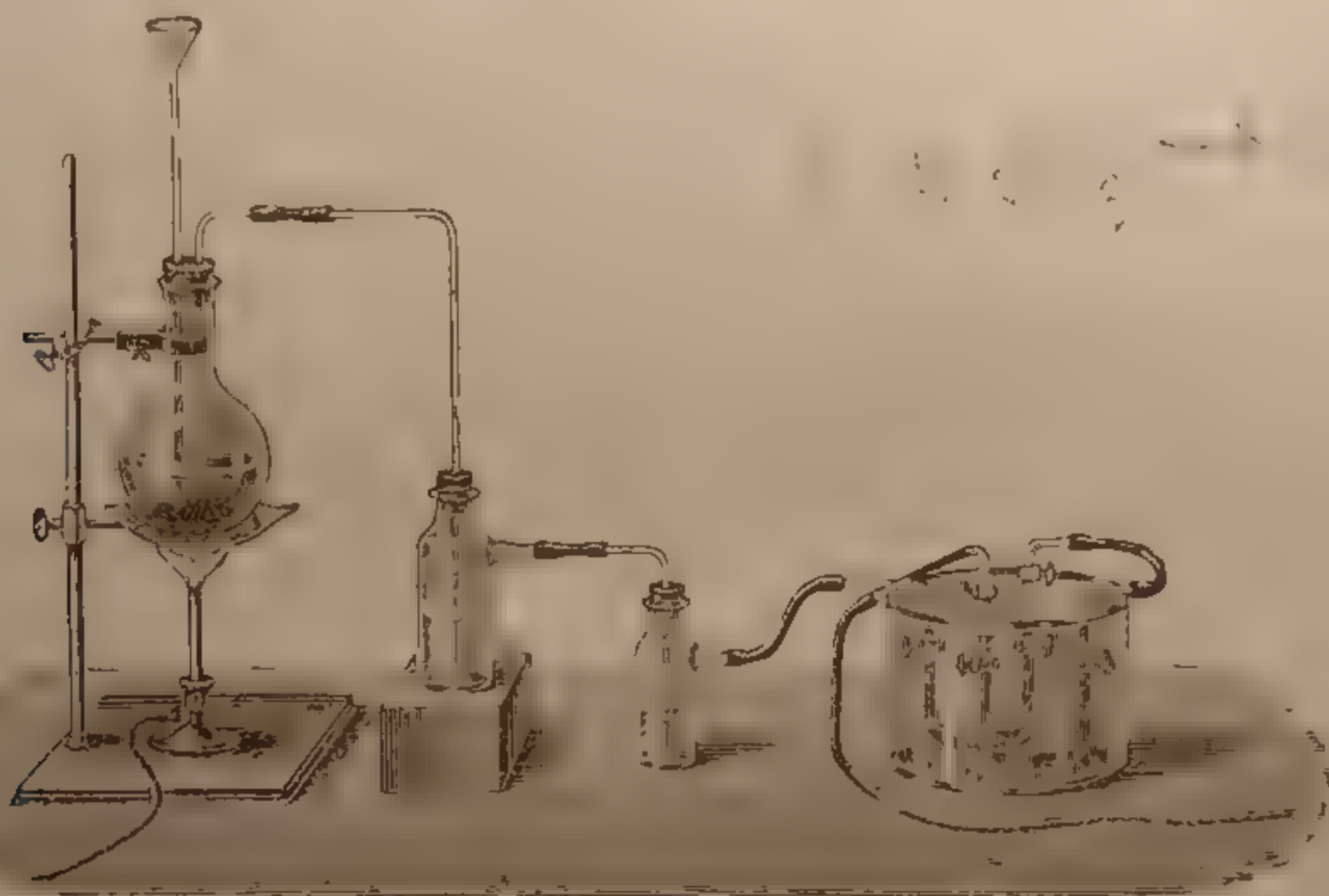
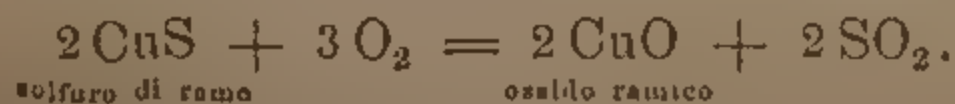
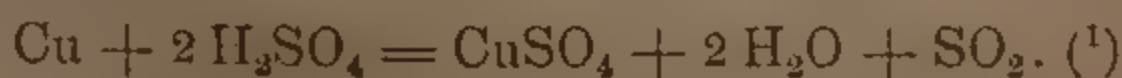



Fig. 75.

Si può ottenere, oltre che per la combustione dello zolfo, anche abbruciando i solfuri all'aria. Avviene allora che i solfuri metallici si scompongono, e combinandosi con l'ossigeno formano rispettivamente ossido metallico e anidride solforosa; ecco la reazione che ha luogo quando si ossida un solfuro metallico:

$$\underset{\text{solfuro di rame}}{2\,CuS} + 3\,O_2 = \underset{\text{ossido ramico}}{2\,CuO} + 2\,SO_2.$$

Si prepara nei laboratorî l'anidride solforosa, facendo reagire l'acido solforico *concentrato* col rame (o col mercurio) secondo la equazione seguente:

$$Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + 2\,H_2O + SO_2.$$ [1]

L'apparecchio è rappresentato nella figura 75. L'anidride solforosa svolgesi dal pallone in cui sono posti il mercurio (od il rame) e l'acido solforico e dopo essere lavata e disseccata nelle due bottiglie seguenti, va a liquefarsi in tubi speciali, muniti di rubinetti, man-

[1] L'idrogeno che si svolge dalla reazione normale riduce la seconda molecola di acido solforico; ($H_2 + H_2SO_4 = 2\,H_2O + SO_2$).

tenuti entro un miscuglio frigorifero (ghiaccio e sale) a circa — 20°. Uno di detti tubi è rappresentato nella figura 76 a parte.

Il gas solforoso che si svolge vuole essere raccolto sul mercurio. È gas coercibile anche alla temperatura ordinaria alla pressione di due atmosfere, oppure alla pressione atmosferica per raffreddamento sotto a — 8°. Liquefatto è senza colore, la sua densità è 1,46 (acqua = 1); può esser conservato liquido nei recipienti in cui fu liquefatto, quando se ne chiudano i rubinetti o si saldi alla lampada l'estremità del tubo. Assorbe molto calore per ritornare gassoso e si può coll'evaporazione rapida di questo liquido ottenere una temperatura di circa — 50° e solidificare perciò il mercurio assai facilmente.

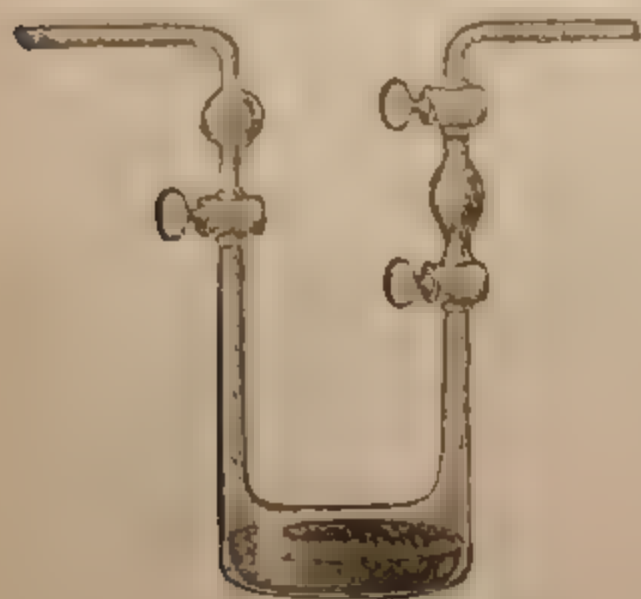



Fig. 76.

L'anidride solforosa non si scompone neppure ad alta temperatura. Serve ad imbiancare le fibre vegetali ed animali, uccide pressochè tutti gli esseri viventi ed è usata come antisettico. Si può facilmente mostrare l'azione decolorante dell'anidride solforosa sopra i colori vegetali, ponendo alcuni fiori sotto una campana in cui brucia dello zolfo.

Operando la combustione dello zolfo in una atmosfera di ossigeno puro, si osserva che il volume dell'anidride solforosa prodotta è uguale al volume dell'ossigeno preesistente; ciò che prova che ogni molecola di ossigeno (composta di due atomi) dà luogo ad una molecola di anidride solforosa contenente pure due atomi di ossigeno.

L'apparecchio proposto da Hoffmann (fig. 77) per eseguire tale esperienza, è un grande tubo ad U chiuso con mercurio nella parte inferiore e fornito di un grosso rigonfiamento nella parte superiore. Riempito questo di ossigeno, si chiude con un tappo traversato dal sostegno di uno scodellino di platino su cui è posto un pezzetto di zolfo e da un filo metallico, in modo da poter accendere lo zolfo con una scintilla elettrica che si fa scoccare fra la punta e lo scodellino. Il volume di anidride solforosa ottenuta è (dopo raffreddamento) uguale al volume di ossigeno preesistente. D'altra parte, il peso molecolare dell'anidride solforosa dedotta dalla sua densità essendo $2,23 \times 28,8 = 64$, si ritiene questo gas come composto di 2×16 p. di ossigeno, più 32 p. di zolfo; quindi corrisponde alla formola SO_2. La sua composizione centesimale è 50,05 % di zolfo e 49,95 % di ossigeno.

Fig. 77.

L'anidride solforosa si scioglie nell'acqua in varie proporzioni secondo la temperatura; a 0° un litro d'acqua ne scioglie circa 80 volumi; questa soluzione ha reazione acida e contiene ***acido solfo-***

roso, che si rappresenta con la formula $H_2SO_3 = SO_2 + H_2O$, — [illegible] dalla composizione dei suoi sali.

I sali neutri dell'acido solforoso diconsi ***solfiti***, i sali acidi ***bisolfiti*** e per azione degli acidi energici si convertono nel sale corrispondente ed in acido solforoso, che a sua volta si scinde in $SO_2 + H_2O$:

$$\underset{\text{solfito sodico}}{Na_2SO_3} + H_2SO_4 = \underset{\text{solfato sodico}}{Na_2SO_4} + SO_2 + H_2O.$$

$$\underset{\text{bisolfito sodico}}{2\,NaHSO_3} + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O.$$

I solfiti agiscono facilmente da riducenti trasformandosi in solfati.

77. Anidride solforica o triossido di zolfo — SO_3. — Si ottiene facendo passare per una canna di vetro refrattario scaldata a circa 400°, contenente spugna di platino ovvero amianto platinato, un miscuglio di 2 volumi di anidride solforosa e 1 volume di ossigeno. L'apparecchio da adoprarsi è rappresentato nella figura 78. L'anidride solforosa è prodotta nel pallone *a* in cui si mettono ritagli di rame e

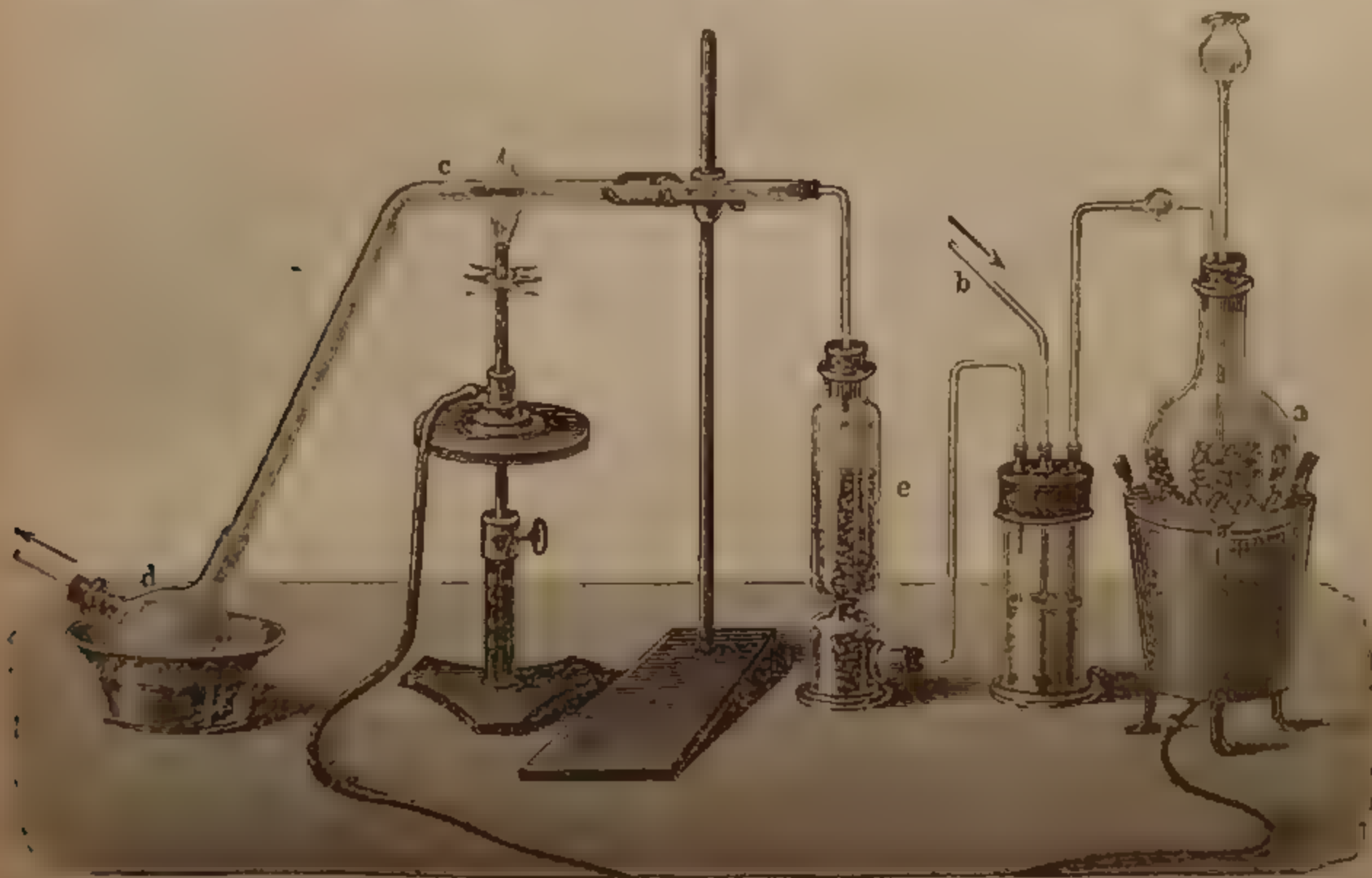



Fig. 78.

acido solforico: l'ossigeno giunge dal tubo *b* ed entrambi questi gas disseccati nella torricella di vetro *e*, giungono, nel tubo di vetro seguente, sull'amianto platinato *c*, scaldato da una fiamma a gas. La spugna di platino (o l'amianto platinato) esercita in questa reazione una ***azione catalitica*** (v. pag. 62). Nel pallone *d*, raffreddato con ghiaccio, si condensa l'anidride solforica. Il nuovo composto si produce nel seguente modo:

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3.$$

Questa reazione avviene bene a 400° ed è reversibile.

perciò innalzando la temperatura il prodotto ottenuto si decompone nei suoi costituenti. L'acido *pirosolforico* (V. § 79, pag. 146) dà pure per distillazione questa anidride.

L'anidride solforica è un solido, cristallizzato in prismi incolori che fonde a + 17°,7 e bolle a 46°. In presenza di piccole tracce di acqua le sue molecole si raggruppano (fenomeno che dicesi *polimerizzazione*, a formare nuclei più complessi $(SO_3)_2$, ed allora l'anidride solforica prende aspetti di aghi bianchi sericei e volatilizza, senza fondere, a 50°.

Gettata nell'acqua, vi si combina con molta energia, producendo un sibilo, come quello di un ferro rovente; il composto che forma è l'***acido solforico***, secondo la equazione:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 .$$

Sesquiossido di zolfo. — Trattando l'anidride solforica con zolfo si ottiene un liquido azzurro che solidifica in una massa di color verde. È questo il sesquiossido di zolfo S_2O_3 che si ottiene secondo l'equazione $SO_3 + S = S_2O_3$, e per riscaldamento si decompone in zolfo ed SO_2:

$$2\,S_2O_3 = 3\,SO_2 + S.$$

Con acqua si decompone formando zolfo, acido solforoso, solforico ed acidi politionici, non ha perciò il comportamento di anidride.

78. **Acido solforico** $= H_2SO_4$. — L'acido solforico era conosciuto fino da tempi antichissimi sotto il nome di *olio di vetriolo*. Si ottiene facendo bruciare lo zolfo, cioè formando prima anidride solforosa, e facendo poi reagire questa con ossigeno (o sostanze ossidanti) e acqua.

L'azione ossidante dell'ossigeno gassoso su i composti solforati è dimostrata anche dal fatto, che una soluzione di SO_2 nell'acqua è ossidata lentamente dall'aria con formazione di acido solforico:

$$2\,SO_2 + 2\,H_2O + O_2 = 2\,H_2SO_4 .$$

Si può ottenere anche acido solforico facendo bollire lo zolfo con acido nitrico concentrato $(S + 2\,HNO_3 = H_2SO_4 + 2\,NO)$.

Ma il processo più comunemente adottato nell'industria, consiste nel far reagire l'anidride solforosa, ottenuta dalla combustione dello zolfo o di un solfuro (pirite), con acido nitrico (o con alcuni ossidi di azoto, che sono come quello energici ossidanti) e vapor d'acqua, in grandi ambienti formati da lastre di piombo saldate fra loro per fusione diretta, detti appunto perciò *camere di piombo*.

Processo delle camere di piombo. — La preparazione dell'acido solforico con questo processo consta di queste operazioni principali:

a) la preparazione di SO_2 per combustione di zolfo o di piriti;

b) l'ossidazione di SO_2 con acido nitrico o vapori nitrosi in presenza d'acqua;

c) l'eliminazione dei prodotti nitrosi disciolti nell'acido solforico.

d) il ricupero dei vapori nitrosi.

Lo schema qui riportato [1] (fig. 79) faciliterà la comprensione delle diverse fasi della preparazione.

---

[1] Favoritomi dal prof. C. Montanari del R. Istituto tecnico di Pavia.

Si fa bruciare in appositi forni la pirite o lo zolfo con eccesso di aria, ed i gas prodottisi in tale combustione si conducono in apposite camere dove si deposita il pulviscolo, che altrimenti inquinerebbe con sostanze eterogenee le altre parti della fabbrica.

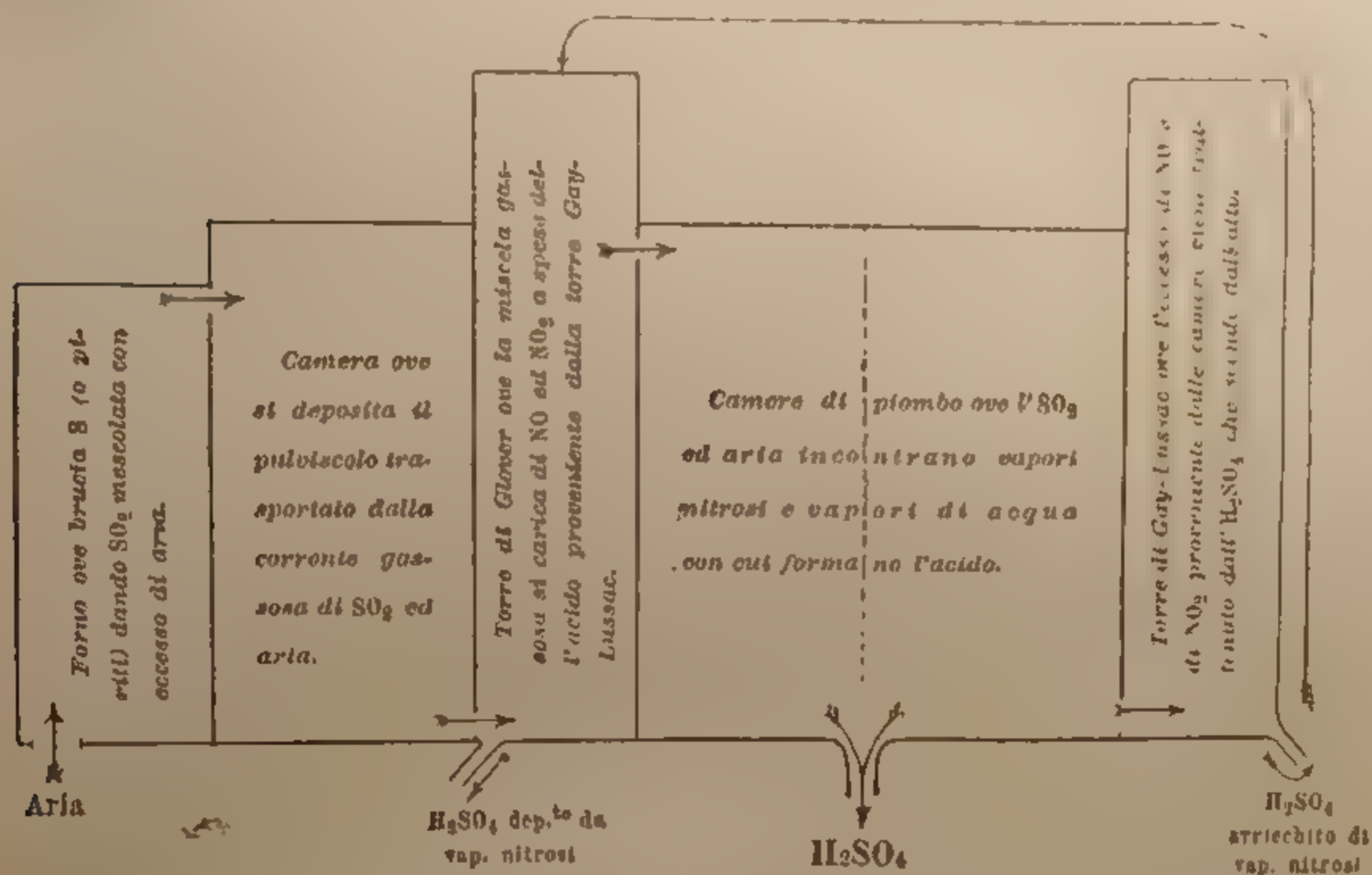
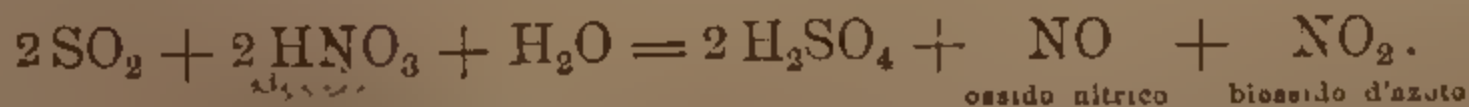
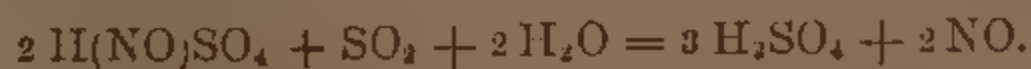



Fig. 79.

L'anidride solforosa si fa poi traversare dal basso in alto una torre detta *torre di Glover*. È questa una torre costrutta con mattoni refrattari, e rivestita all'esterno da una lamina di piombo; la torre è ripiena di pietre resistenti agli acidi su cui piove dall'alto dell'acido solforico diluito contenente acido nitrico, che si ottiene in altra parte della fabbrica (torre di Gay-Lussac).

Qui l'anidride solforosa reagisce con l'acido nitrico proveniente dal forno a nitro e l'acqua, dando luogo a formazione di acido solforico e di ossidi di azoto.

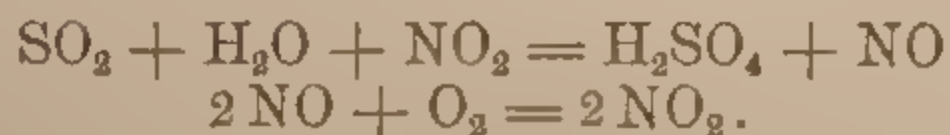
$$2\,SO_2 + 2\,HNO_3 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + \underset{\text{ossido nitrico}}{NO} + \underset{\text{biossido d'azoto}}{NO_2}.$$

L'acido solforico carico di prodotti nitrosi (detto *nitrosa*), che si fa scendere dall'alto della torre, contiene disciolto l'*acido nitrosilsolforico* $H(NO)SO_4$, che reagendo colla anidride solforosa e coll'acqua forma nella parte inferiore della torre dove la temperatura è più elevata acido solforico ed ossido nitrico:

$$2\,H(NO)SO_4 + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO.$$

Ma nella parte superiore, dove la temperatura è più bassa, l'ossido nitrico (NO) si converte in parte in biossido d'azoto (NO_2) e si ripristina *acido nitrosilsolforico*:

$$2\,SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2\,H(NO)SO_4.$$

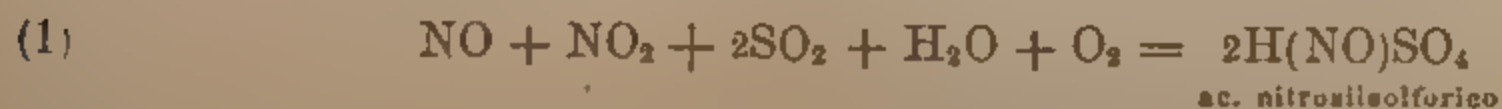
Quindi nella torre di Glover si forma acido solforico (mentre si priva di acido nitrico quello che scola dall'alto della torre) ed i gas

che proseguono il loro percorso si caricano di ossidi di azoto (NO ed NO_2). La miscela gassosa ora formata dall'eccesso di SO_2, di aria e degli ossidi di azoto NO ed NO_2 (vapori nitrosi), passa nelle *camere di piombo* dove arrivano pure getti di vapor d'acqua ed altri vapori nitrosi. Nelle camere poi succede una serie di reazioni ancora molto discusse, ma che in sostanza si riducono ad un'ossidazione dell'anidride solforosa per effetto dei vapori nitrosi. Questi, dopo aver ossidato l'anidride solforosa ad acido solforico ($SO_2 + H_2O + O = H_2SO_4$), riprendendo l'ossigeno dall'aria:

$$SO_2 + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO$$
$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2 .$$

Per togliere poi all'acido solforico formato nelle prime camere le ultime traccie di ossidi d'azoto, che può tener disciolti, si fa passare insieme all'acido proveniente dalla torre di Gay-Lussac, sulla torre di Glover.

Il Lunge ed altri chimici però avendo osservato la formazione di un composto intermedio $H\,NO\,SO_4$ (*acido nitrosilsolforico*) interpretano così la formazione dell'acido solforico:

(1) $$NO + NO_2 + 2SO_2 + H_2O + O_2 = \underset{\text{ac. nitrosilsolforico}}{2H(NO)SO_4}$$

(2) $$2\,H(NO)SO_4 + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2 .$$

Il composto transitorio che si forma $H(NO)SO_4$, vien detto *solfato acido di nitrosile* o *acido nitrosilsolforico*, e si depone talvolta sotto forma di cristalli nelle camere di piombo. I vapori nitrosi, che altrimenti sfuggirebbero nell'aria, si fanno attraversare per un'ultima torre (torre di Gay-Lussac) foderata di lastre di piombo e ripiena di cilindretti di argilla porosa, su cui cade una lentissima pioggia di acido solforico. Questo assorbe gli ossidi di azoto (vapori nitrosi) formando acido nitrosilsolforico:

$$2H_2SO_4 + NO + NO_2 = 2H(NO)SO_4 + H_2O.$$

Questo acido resta disciolto nell'acido solforico e si utilizza facendolo rientrare nella torre di Glover, risparmiando così nuovo acido nitrico. Il consumo di acido nitrico è perciò piccolissimo.

Vediamo ora lo schema e la forma di un apparecchio industriale come è rappresentato nella figura 80.

Lo zolfo, o un solfuro (pirite) si fa bruciare nei forni A (oggi si impiegano spesso forni meccanici *rotativi*) con una forte corrente di aria. L'anidride solforosa (SO_2) che si produce, vien portata coll'eccesso di aria dalla corrente gassosa in diverse camere in muratura F, ove deposita il pulviscolo, e passa poi per il tubo R della torre di Glover G', e arriva finalmente nei grandi recipienti (*camere*) di piombo 1, 2 e 3. Nella camera 1 giungono anche vapori nitrosi preparati nel *forno a nitro* posto fra le camere della polvere e il Glover e non visibile nella figura; in tutte le camere si fanno pervenire dei getti di vapore d'acqua. I prodotti gassosi prima di uscire dalle camere di piombo debbono attraversare dal basso in alto la torre di Gay-Lussac G,

dove i prodotti nitrosi si sciolgono nell'acido solforico che piove dall'alto.

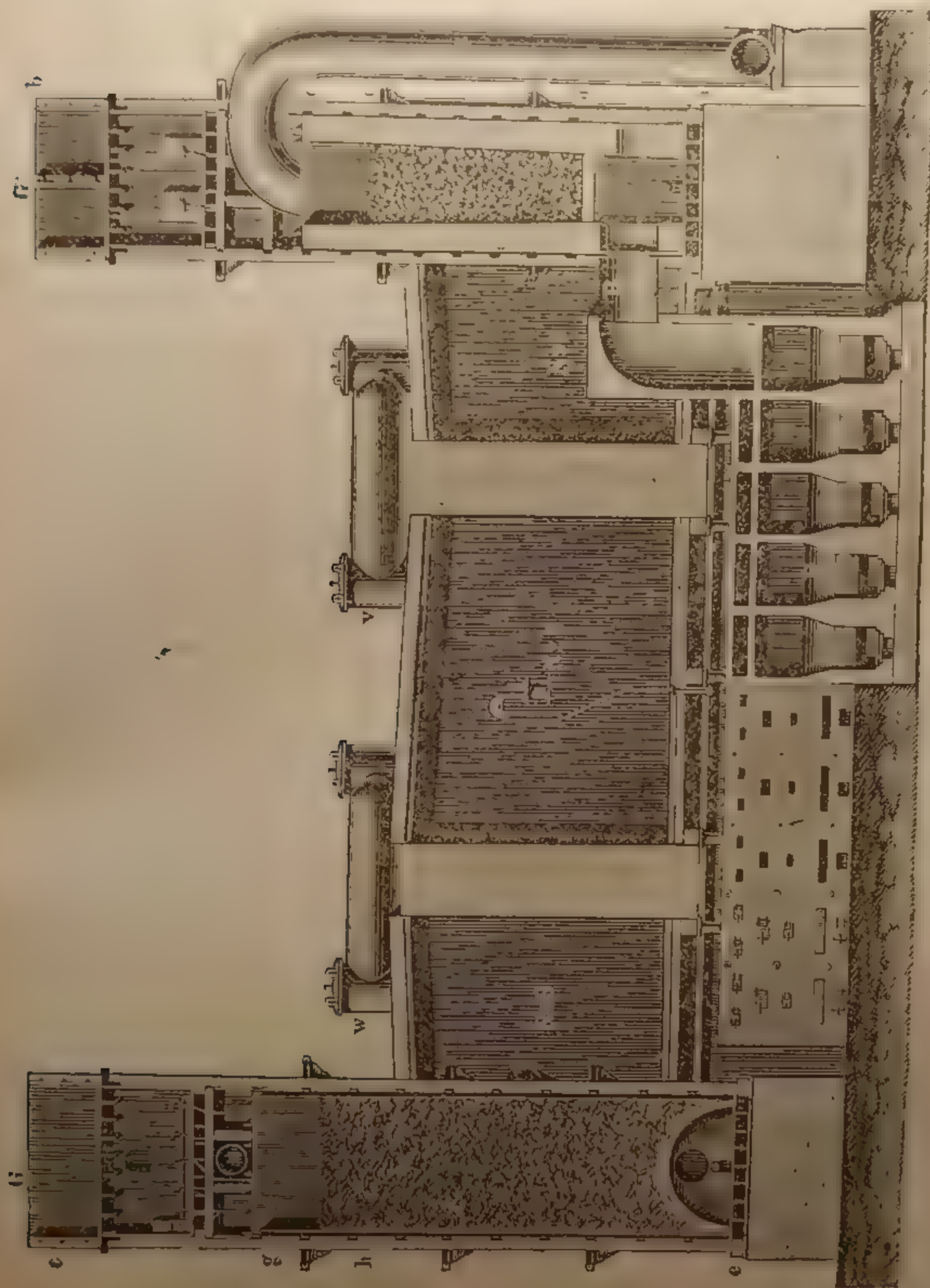



Fig. 80.

In iscuola si può preparare acido solforico mediante l'apparecchio disegnato nella figura 81 in cui sono riprodotte tutte le fasi della fabbricazione industriale. Nel tubo A brucia dello zolfo e l'anidride solforosa prodotta nella combustione con l'eccesso dell'aria sono aspirate nei palloni di vetro C, D ed E per mezzo di un richiamo d'aria effettuato dall'aspiratore G, o da qualsiasi altro mezzo. In

dove i prodotti nitrosi si sciolgono nell'acido solforico che piove dall'alto.

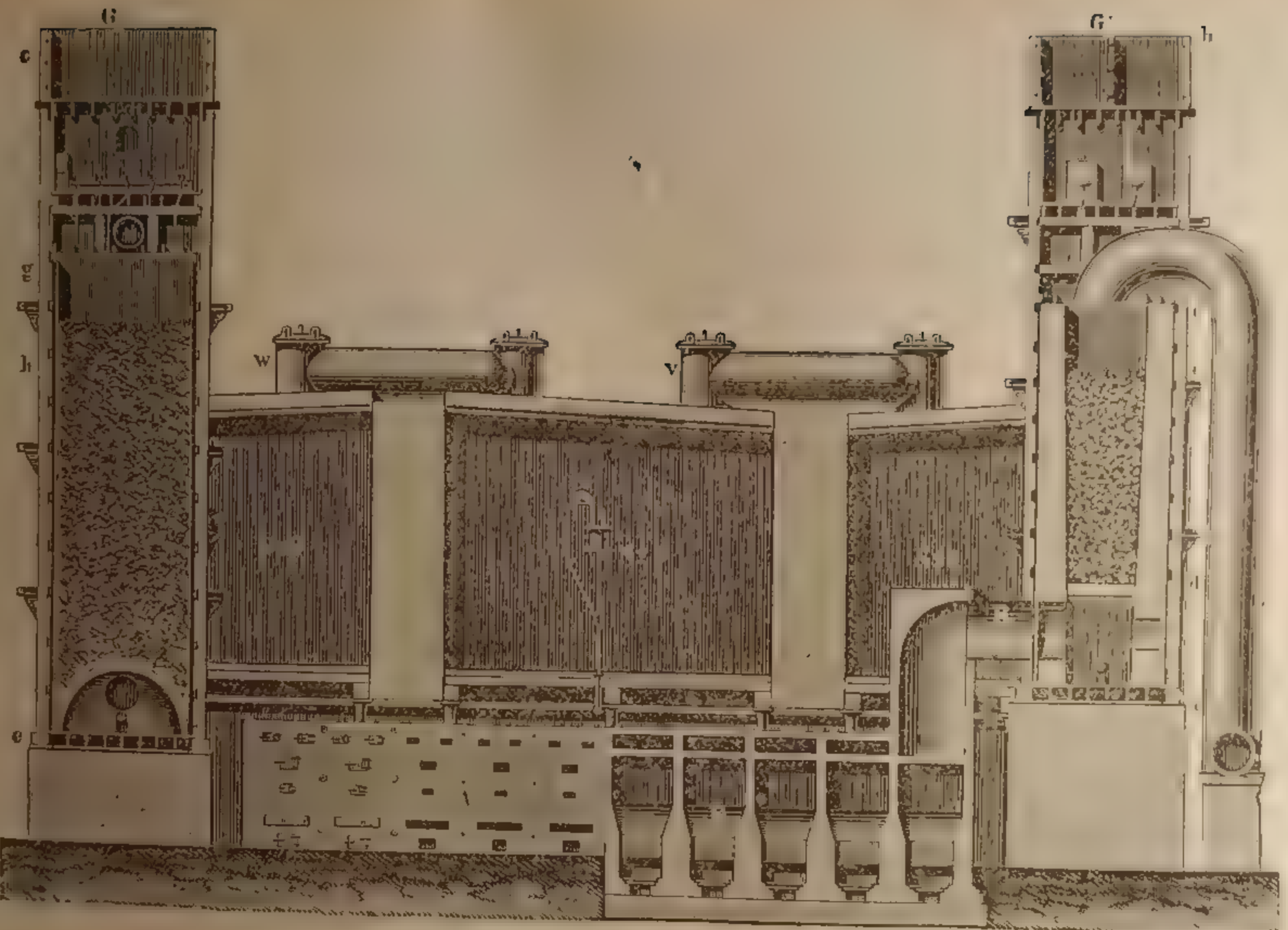



Fig. 80.

In iscuola si può preparare acido solforico mediante l'apparecchio disegnato nella figura 81 in cui sono riprodotte tutte le fasi della fabbricazione industriale. Nel tubo A brucia dello zolfo e l'anidride solforosa prodotta nella combustione con l'eccesso dell'aria sono aspirate nei palloni di vetro C, D ed E per mezzo di un richiamo d'aria effettuato dall'aspiratore G, o da qualsiasi altro mezzo. In

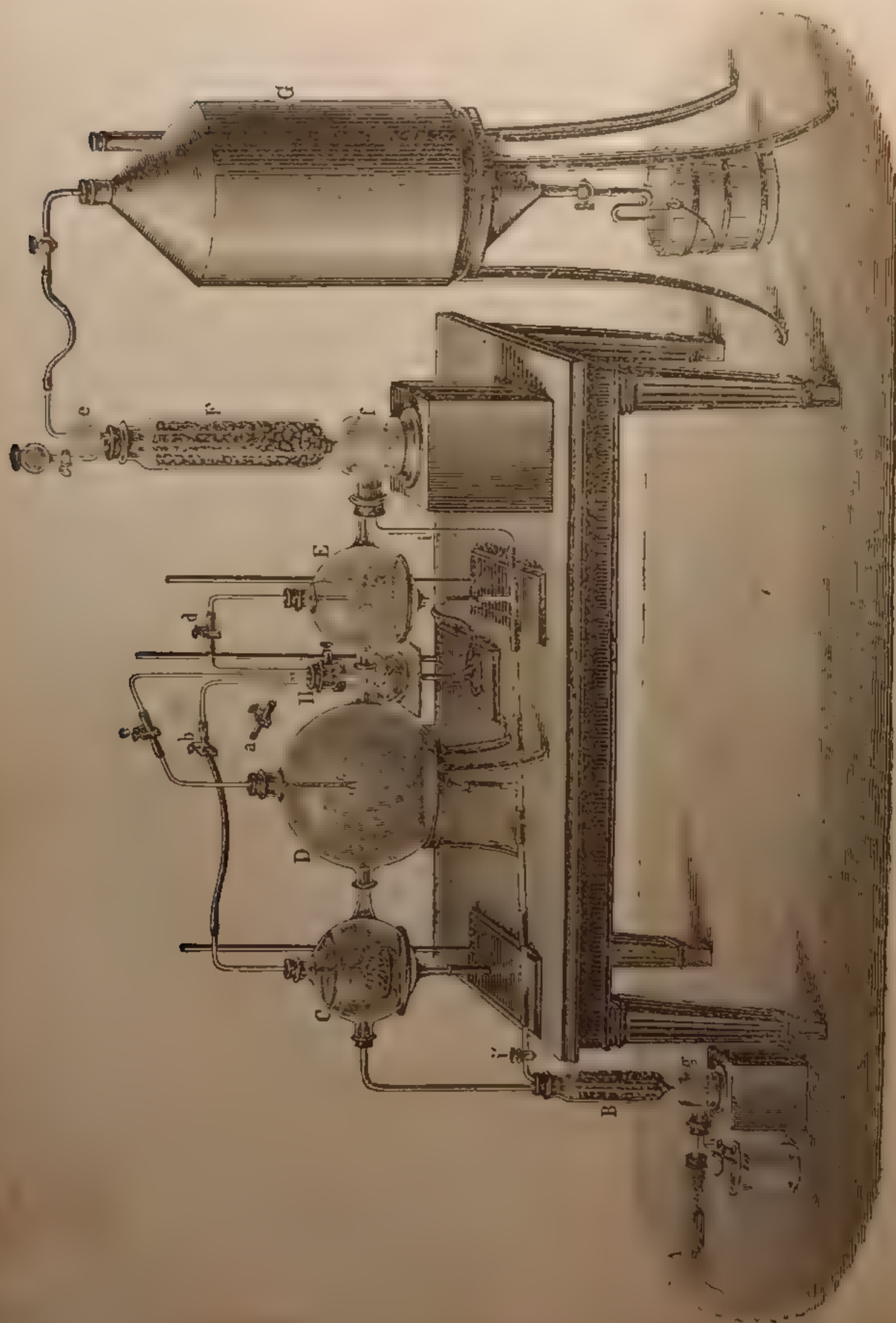



Fig. 81.

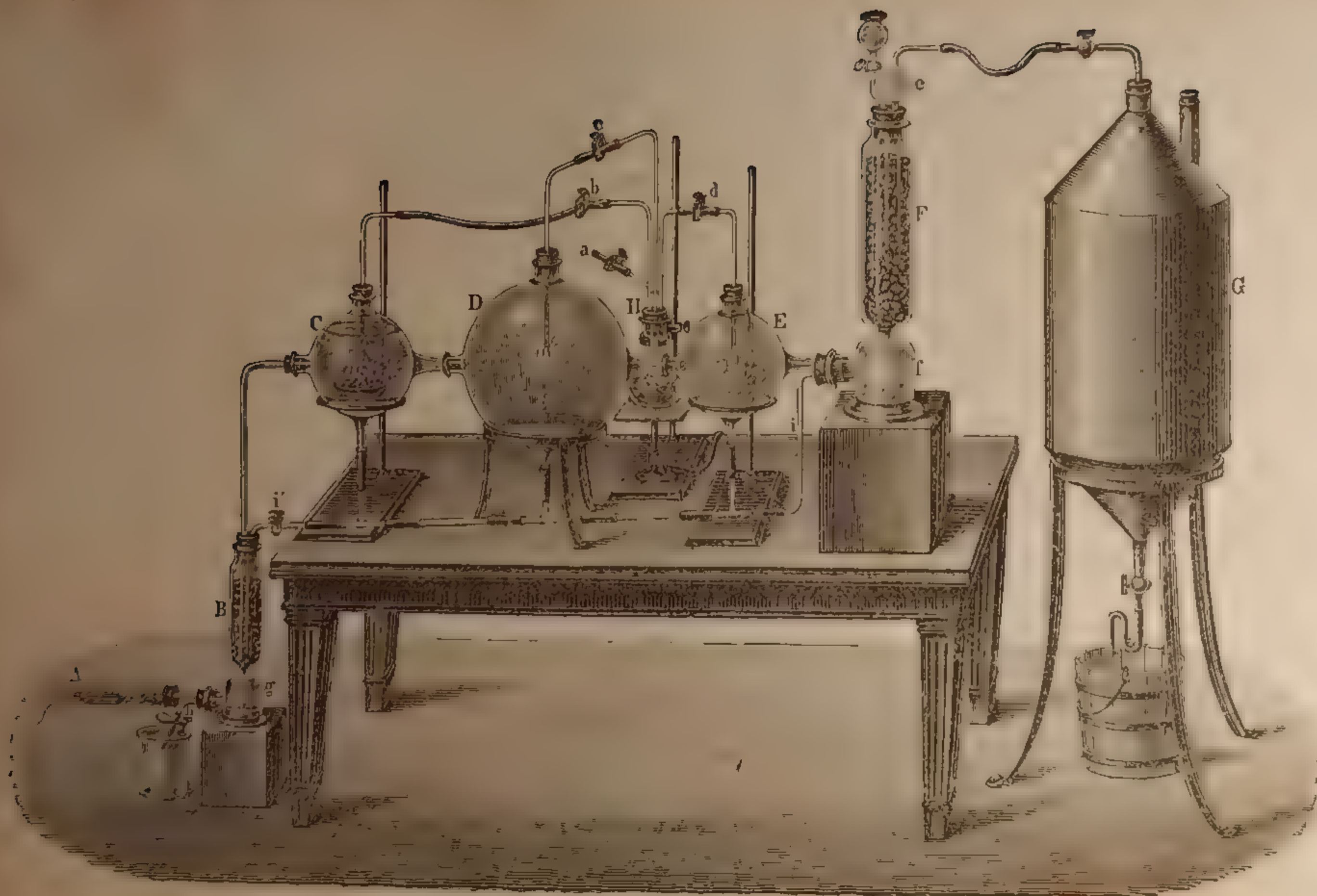



Fig. 81.

questi palloni di vetro, che tengono luogo delle camere di piombo usate nell'industria, arriva pure il vapor d'acqua generato nella boccia H, e i vapori nitrosi che si svolgono nel pallone C da una capsula contenente acido nitrico fumante.

Per la reciproca azione dell'anidride solforosa, acqua e vapori nitrosi si forma dei palloni dell'acido solforico, il quale però contiene ancora combinati vapori nitrosi (ac. nitrosilsolforico), perciò non si fa uscire direttamente, ma raccogliendosi nel tubo *i*, viene all'esterno aprendo la pinzetta *h* dopo aver traversato una torricella di vetro (B) piena di frammenti di coke (torre di Glover), in cui l'anidride solforosa prodotta dalla combustione dello zolfo, priva l'acido solforico

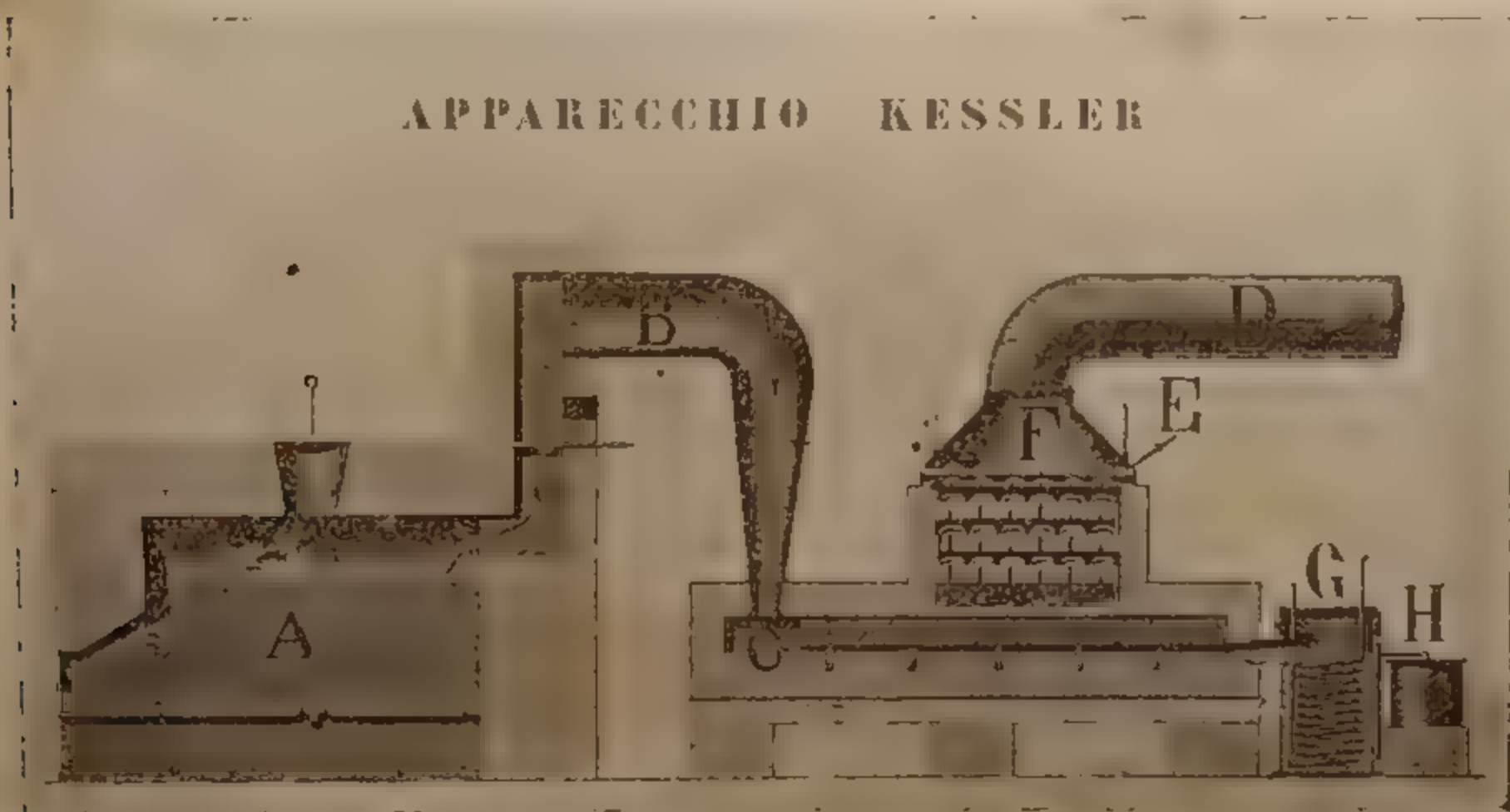



Fig. 82.

dell'acido nitrosilsolforico che contiene disciolto. Si può mostrare la formazione dell'*acido nitrosilsolforico* $H(NO)SO_4$, mandando nei palloni una piccola quantità di vapor d'acqua. Allora le pareti di questi si tappezzano di cristallini bianchi di tale composto; quando poi si manda maggior quantità di vapor d'acqua, i cristalli di acido nitrosilsolforico scompaiono, poichè formasi acido solforico e vapori nitrosi di color giallo rossastro.

I gas che hanno reagito nei palloni, debbono alfine traversare un'altra colonna di vetro (F), ripiena di pezzetti di pomice o di carbone coke su cui piove dall'imbuto superiore dell'acido solforico, e che rappresenta la torre di Gay-Lussac.

L'acido solforico come esce dalle camere di piombo, contiene da 30 al 40 % di acqua, e ha la densità di 1,5-1,6 (circa 50° 53° Beaumè). Ordinariamente si concentra prima facendolo evaporare in una serie discendente di bacinelle foderate di lastre di piombo, e successivamente in caldaie di ghisa siliciosa speciale (*elianite*). Per ottenere un prodotto puro si distilla in apparecchi di platino fino alla densità

di 1,842 (66° Beaumè). Tali apparecchi in platino costosissimi (una di queste storte costava più di 100 mila lire prima della guerra; oggi non sarebbe possibile costruirla) vanno perdendo importanza per l'invenzione di diversi apparecchi industriali per la concentrazione economica dell'acido solforico (Kessler, Gaillard, ecc.) e per l'attuazione di un altro processo di preparazione dell'acido solforico di cui parliamo in appresso.

Descriviamo intanto l'apparecchio Kessler (fig. 82), per la concentrazione dell'acido solforico delle camere, che è il più comunemente usato. Esso consta di un focolare A in cui brucia del carbone coke od antracite. I prodotti della combustione caldissimi seguono il percorso delle freccie B, C, F, D; mentre l'acido solforico che arriva da E discende, in controcorrente coi gas caldi, nei cui, le ripiani perforati in cui è divisa la torricella F. In questa colonna di rettificazione i gas caldi uscenti dal focolare A gorgogliano più volte nell'acido solforico discendente in modo che ne asportano vapor d'acqua, cioè lo concentrano, mentre vi si condensa quel po' di acido asportato dai gas caldissimi nel riparto inferiore.

L'acido solforico già discretamente concentrato scende dalla colonna di rettificazione F nel bacino C, che percorre con lungo giro, mentre i gas caldissimi che vi passano sopra lo concentrano sempre più. L'acido concentratissimo (dens. — 1,84) uscendo da questo bacino è raffreddato dal refrigerante G e raccolto nel recipiente H.

Processo catalitico. — Un secondo metodo di preparazione industriale dell'acido solforico, che va sempre prendendo maggior sviluppo, è il metodo così detto *di contatto* o metodo *catalitico*. Abbiamo già detto, che in presenza dell'amianto platinato l'anidride solforosa si combina direttamente coll'ossigeno a formare anidride solforica. Nel processo industriale si forma una miscela di anidride solforosa ed aria, in forni a piriti analoghi a quelli impiegati per le camere di piombo, avvertendo però che l'aria deve trovarvisi in quantità molto maggiore. La purificazione del miscuglio gassoso (che costituì fino a poco tempo addietro la maggior difficoltà industriale), ha per iscopo di togliere completamente il pulviscolo, e l'anidride arseniosa [1] provenienti dalla combustione di arseniuri, che sempre si trovano nelle piriti. Il miscuglio gassoso così purificato (SO_2 + l'eccesso d'aria) si fa pervenire sull'amianto platinato alla temperatura di 400°, poichè come abbiamo già avvertito la reazione $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ è *reversibile*. Finalmente l'anidride solforica formatasi si fa assorbire da acido solforico concentrato, con cui forma acido solforico fumante (disolforico), detto industrialmente *oleum*. Non si può far direttamente assorbire l'SO_3 dall'acqua perchè ne andrebbe dispersa una gran parte allo stato gassoso. Questo procedimento è di applicazione pratica più difficile del precedente; ma con i recenti perfezionamenti ha cominciato a fare una temibile concorrenza al vecchio processo delle camere di piombo, specialmente quando voglia ottenersi l'acido puro o concentrato.

---

[1] Questi corpi rendono in breve tempo inattiva la spugna di platino e l'amianto platinato: il processo di purificazione dovuto a Knietsch, consiste principalmente nel far pervenire nel miscuglio gassoso dei getti di vapor d'acqua che determinano la precipitazione del pulviscolo e dei composti d'arsenico.

L'apparecchio industriale è schematicamente rappresentato dalla figura 83. Il miscuglio gassoso (SO_2 + aria) può essere introdotto direttamente nell'apparecchio per V, ovvero dopo averlo fatto passare per l'apparecchio di riscaldamento G. I tubi contenenti la massa catalitica (amianto platinato) sono segnati in iscuro e indicati con R. I gas seguendo il concorso delle freccie prima salgono per gli spazi S esterni ai tubi R, poi passano entro di essi ed escono per D'. Se una parte dei gas è introdotta fredda e un'altra parte è scaldata, la mescolanza si effettua in N. Appositi termometri metallici T, T' servono a controllare la temperatura che deve mantenersi fra 400° e 430°.

Fig. 83.

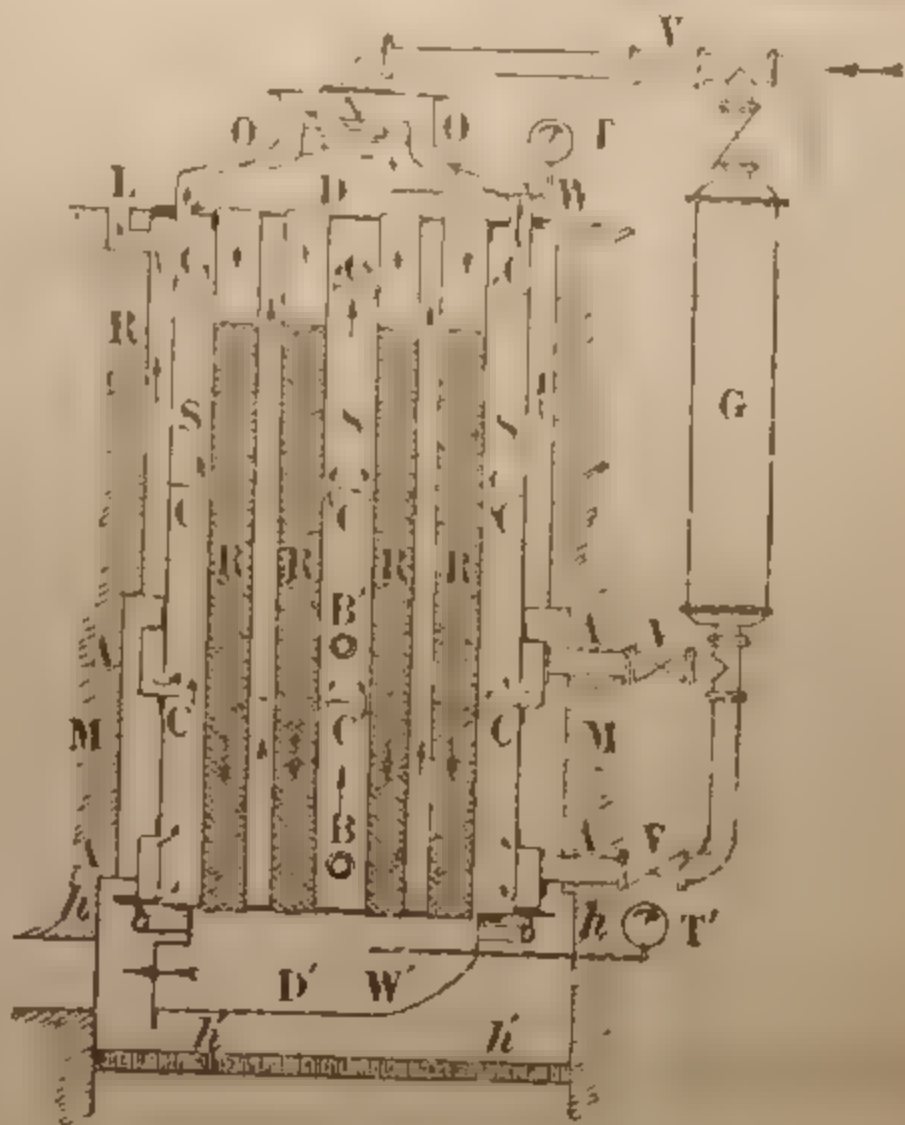
Proprietà. — L'acido solforico è un liquido senza colore, di aspetto oleoso. Bolle a 338°. Ha grande affinità con l'acqua, che toglie all'aria umida, ed è adoperato, come vedemmo, per asciugare i gas.

Distillato a 338°, fornisce un liquido che a 0° ha la densità di 1,838. Si ottiene l'acido solforico monoidrato della formola H_2SO_4 facendo cristallizzare l'acido concentrato mediante raffreddamento a — 35°.

Mescolato con acqua, si ha contrazione di volume e forte sviluppo di calore, tanto che bisogna operare il miscuglio lentamente affinchè la temperatura non si innalzi troppo. Si deve inoltre versare sempre l'acido nell'acqua e non fare mai il contrario perchè è pericoloso. Per questa sua affinità con l'acqua esso ha azione su quasi tutte le sostanze organiche, carbonizzandole, perchè ad esse può togliere gran parte dell'idrogeno e dell'ossigeno che contengono. Di qui deriva specialmente la sua azione fortemente corrosiva.

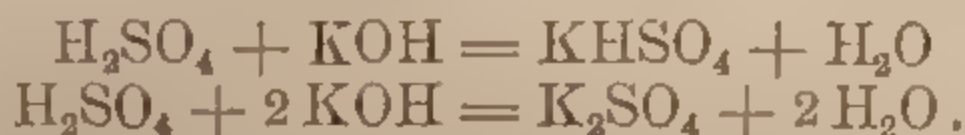
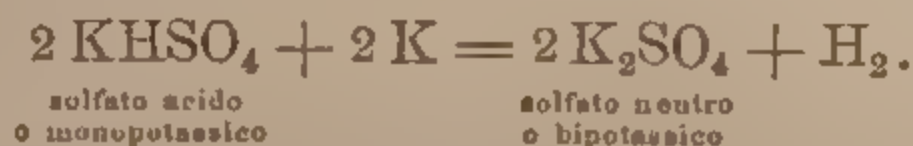
L'acido solforico concentratissimo (a 1,84 di densità) messo a contatto col ferro non lo attacca; se si aggiunge acqua, si verifica tosto uno sviluppo di gas e il ferro si discioglie. Ciò prova che il comportamento caratteristico degli acidi *si verifica solo nelle loro soluzioni acquose* vale a dire *quando sono dissociati nei loro ioni*. Il gas che si produce può agevolmente essere riconosciuto per idrogeno; la sostanza che rimane disciolta si può ottenere cristallizzata, ed è solfato ferroso, formatasi secondo la reazione seguente:

$$H_2^{\cdot} \ldots SO_4'' + Fe = Fe^{\cdot\cdot} \ldots SO_4'' + H_2 .$$

L'acido solforico si comporta similmente con diversi dei metalli da noi studiati. Si osserva per altro, facendo reagire l'acido solforico (con le dovute cautele) sui metalli, che secondo le proporzioni fra

l'acido ed il metallo, si ottengono due composti diversi. Così col potassio può aversi:

a) $2\,H_2SO_4 + 2\,K = H_2 + 2\,KHSO_4$ (solfato acido di potassio o bisolfato potassico)
b) $H_2SO_4 + 2\,K = H_2 + K_2SO_4$ (solfato neutro di potassio o solfato bipotassico)

Analoghi composti si ottengono facendo reagire l'acido solforico con 1 o 2 molecole di idrato potassico:

$$H_2SO_4 + KOH = KHSO_4 + H_2O$$
$$H_2SO_4 + 2\,KOH = K_2SO_4 + 2\,H_2O\,.$$

Si dice *acido* il primo sale, perchè oltre a dare reazione acida alle carte probatorie, contiene ancora dell'idrogeno, che ha la proprietà (che abbiamo riconosciuto essere caratteristica dell'H-*ione*) di potere essere sostituito dai metalli. Ed infatti:

$$\underset{\text{solfato acido o monopotassico}}{2\,KHSO_4} + 2\,K = \underset{\text{solfato neutro o bipotassico}}{2\,K_2SO_4} + H_2\,.$$

Si dice neutro il secondo (bipotassico), che infatti non ha reazione alle carte reattive nè sui metalli.

L'acido solforico, adunque, è *bibasico*, perchè ha due atomi d'idrogeno sostituibili dai metalli, e può quindi combinarsi colle basi in due proporzioni, e dar luogo a due serie di sali.

Si osservi però che non sempre i sali neutri dànno reazione neutra alle carte probatorie (o cogli indicatori), e i sali acidi dànno reazione acida. I solfiti (sali neutri) di cui abbiamo sopra parlato, dànno alle carte reazione alcalina; ciò avviene per effetto di una decomposizione a cui prende parte l'acqua, e che dicesi ***dissociazione idrolitica***:

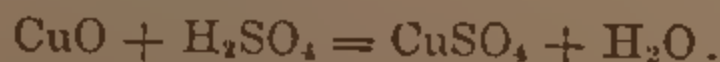
$$Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2\,\dot{Na} \ldots OH' \ldots HSO'_3$$

per cui si ha reazione alcalina per la presenza di ossidrilioni.

Questo fatto accade per tutti i sali degli acidi deboli (poco dissociati), e così hanno reazione alcalina i solfuri, i carbonati, ecc. quando sono solubili.

Azione dell'acido solforico sugli ossidi e sugli idrati. — Si versi in un eccesso di acido solforico su di un ossido, per es. sull'ossido di rame; l'acido presto discioglie l'ossido, e fornisce una soluzione azzurra, da cui per evaporazione si può ottenere cristallizzato un sale, che è solfato di rame.

La reazione avviene secondo l'equazione:

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O\,.$$

Anche l'anidride dell'acido solforico può direttamente combinarsi agli ossidi metallici per formare sali, come ad es.:

$$SO_3 + ZnO = ZnSO_4;$$

ma quando intervenga l'acqua nella reazione essa procede così:

$$\dot{H}_2 \ldots SO_4'' + Zn = \ddot{Zn} \ldots SO_4'' + H_2$$

e nelle loro soluzioni acquose diluite, i sali sono *sempre* scissi nei due ioni: metallo (catione) e radicale alogenico (anione); e questo modo di intendere la costituzione dei sali spiega anche la formazione dei sali acidi, i quali non si possono concepire come risultanti dalla unione di un ossido con una anidride.

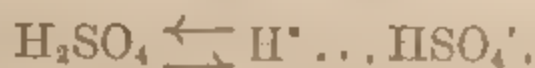
Un sale acido può aversi anche dalla reazione di un sale neutro con un acido, per esempio:

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2\,KHSO_4\,.$$

Si forma sale acido per uno scambio parziale fra le due molecole, dell'acido e del sale neutro, come per azione del metallo sull'acido in eccesso.

Dissociazione dell'acido solforico. — Quando un acido contiene più di un atomo di idrogeno basico, la sua dissociazione non avviene subito in ioni idrogeno e radicale alogenico (anione).

L'esperienza insegna che invece avviene dapprima una dissociazione fra un solo ione monovalente (H˙) e il resto della molecola; per esempio per l'acido solforico si ha:

$$H_2SO_4 \leftrightarrows H^{\cdot} \ldots HSO_4{}'.$$

Poscia l'ione monovalente $HSO_4{}'$ subisce a sua volta una dissociazione in:

$$HSO_4{}' \rightleftarrows H^{\cdot} \ldots SO_4{}''$$

e il grado di dissociazione di questo secondo processo è sempre minore di quello del primo.

Da ciò emerge che i diversi atomi di idrogeno degli acidi polibasici, posseggono una diversa energia chimica. Il primo atomo di idrogeno, agisce sempre come più forte del secondo e degli altri, la cui forza va gradualmente diminuendo. La dissociazione degli acidi polibasici è quindi *graduale*.

Usi e produzione. — L'acido solforico è insieme alla soda una delle materie prime più importanti delle industrie chimiche e civili delle diverse nazioni. Impiegasi per la fabbricazione dei concimi artificiali (v. perfosfati), nelle fabbriche di oleina, stearina e saponi, serve alla fabbricazione della soda, degli acidi cloridrico e nitrico, della anidride solforosa e carbonica, per la preparazione degli esplosivi, per la preparazione di molte materie coloranti artificiali, per la preparazione dei solfati di rame, di ferro e dell'allume; per la raffinazione degli olii minerali, per fabbricare glucosio, pergamena artificiale, serve inoltre in tintoria, per svariati processi metallurgici, per accumulatori elettrici, ecc.

La produzione mondiale nel 1880 inferiore a 2 milioni di tonnellate, fu nel 1902 di circa 4 ½ milioni di tonnellate ed era prima della guerra mondiale di circa 9 milioni di tonnellate. In Italia nel 1903 se ne produssero 263 mila tonnellate pel valore di 10 milioni di lire; nel 1909: t. 580.712; nel 1911 t. 596.143 per L. 21.123 412 e nel 1915: t. 625 944 per L. 28 203.646. Circa l'80 % di tale produzione serve per la fabbricazione dei concimi chimici ed il 6 % alla preparazione del solfato di rame. In questi ultimi tempi se ne impiegò moltissimo per esplosivi, previa concentrazione.

Il prezzo dell'acido solforico varia: quello greggio delle camere di piombo a 52° Bè si vendeva a circa L. 3,50 al quintale; quello a 60° Bè a circa L. 6; quello a 65°-66 Bè sino a L. 8 al quintale (prezzi precedenti alla guerra, ora straordinariamente cresciuti e variabili).

L'acido solforico fumante preparato col processo catalitico (detto commercialmente *oleum*), si consuma in grande quantità nelle fabbriche di colori d'anilina, per la preparazione di esplosivi, e per rinforzare l'acido diluito. In Germania nel 1908 si produssero 1.600.000 tonn. di acido solforico di cui $^1/_{10}$ col processo catalitico. Gli S. U. d'America già nel 1905 superarono la produzione di un milione di tonnellate. In Italia nel 1915 se ne produssero t 21.665.

La produzione se ne accrebbe dovunque notevolmente nel periodo bellico. In Italia nel 1918 si produssero in sei stabilimenti circa 960.000 q.li di *oleum* col 25 % di SO_3.

79. Acido disolforico o pirosolforico $= H_2S_2O_7$. — Si dice anche *oleum*, (1) acido solforico di Nordhausen o di Sassonia. Si otteneva distillando a secco il solfato di ferro ed ora industrialmente nella preparazione dell'acido solforico col metodo catalitico. È liquido fumante

(1) Il prodotto industriale contiene dal 20 al 30 % di SO_3 sciolta (o combinata) in H_2SO_4.

all'aria, che ha il peso specifico da 1,85 a 1,90; raffreddato cristallizza. Era considerato in addietro anche come una soluzione di SO_3 in H_2SO_4, potendosi pure ottenere sciogliendo anidride solforica nell'acido solforico. Per riscaldamento perde SO_3 e resta H_2SO_4. I sali di questo acido diconsi *pirosolfati* e possono ottenersi assai facilmente scaldando i solfati acidi:

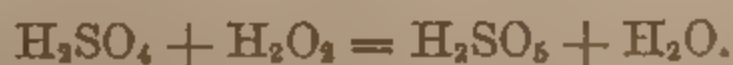
$$\underset{\text{solfato acido di sodio}}{2\,NaHSO_4} = H_2O + \underset{\text{pirosolfato di sodio}}{Na_2S_2O_7}.$$

Anidride persolforica e acido persolforico. — Per azione di scintille elettriche sopra una mescolanza di anidride solforica e ossigeno, può ottenersi l'*anidride persòlforica* S_2O_7 in piccoli cristalli. Questo composto è poco stabile ed energicamente ossidante, e dà luogo con acqua ad *acido persolforico* $(HSO_4)_2$, i cui sali (persolfati) possono ottenersi anche per azioni elettrolitiche Sottoponendo infatti all'elettrolisi il solfato acido potassico $HKSO_4$; al polo negativo si svolge H_2 ed al positivo si ottiene $(KSO_4)_2$.

Si ottiene anche acido persolforico trattando l'acido solforico concentrato con acqua ossigenata:

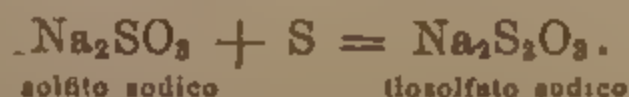
$$2\,H_2SO_4 + H_2O_2 \rightleftarrows H_2S_2O_8 + 2\,H_2O.$$

Se l'H_2O_2 è in eccesso si ottiene acido *monopersolforico* $SO_2\!<\!\begin{smallmatrix}OH\\O-OH\end{smallmatrix}$:

$$H_2SO_4 + H_2O_2 = H_2SO_5 + H_2O.$$

L'*acido monopersolforico* o *acido di Caro*, forma cristalli fusibili a 45°, l'acido persolforico puro dà cristalli fusibili a 60°.

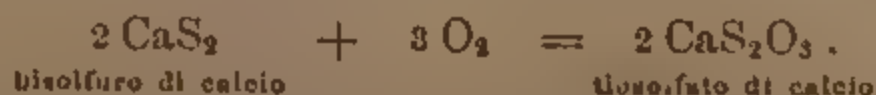
Gli acidi persolforici ed i persolfati sono energici ossidanti, liberano iodio dagli ioduri ed ossidano l'anidride solforosa.

Acido tiosolforico = $H_2S_2O_3$. — Facendo bollire un solfito alcalino (ad es.: solfito di sodio) con zolfo si ottiene un sale di questo acido:

$$\underset{\text{solfito sodico}}{Na_2SO_3} + S = \underset{\text{tiosolfato sodico}}{Na_2S_2O_3}.$$

Da questo tiosolfato (comunemente noto sotto il nome improprio di *iposolfito*) per azione dell'acido cloridrico, può aversi una soluzione diluita dell'acido tiosolforico, che è instabilissimo: ($H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$).

L'acido tiosolforico può quindi considerarsi come derivato dell'H_2SO_4 in cui ad un atomo di O ne è sostituito uno di S.

I tiosolfati si ottengono anche per ossidazione di alcuni polisolfuri. Così:

$$\underset{\text{bisolfuro di calcio}}{2\,CaS_2} + 3\,O_2 = \underset{\text{tiosolfato di calcio}}{2\,CaS_2O_3}.$$

Il vero **acido iposolforoso** (detto comunemente *idrosolforoso*) $H_2S_2O_4$ è stato ottenuto solo di recente, ed i suoi sali (*iposolfiti*, chiamati però comunemente *idrosolfiti*) sono poco stabili e hanno applicazione come riducenti energici specialmente in tintoria. Il suo sale più noto è l'iposolfito sodico = $Na_2S_2O_4 \cdot 2\,H_2O$. Il sale di zinco si ottiene facendo reagire lo zinco con soluzione di anidride solforosa:

$$Zn + 2\,SO_2 = ZnS_2O_4.$$

Acidi politionici. — Si raggruppano sotto questo nome quattro acidi della formola generale $H_2S_nO_6$, nel quale il numero di atomi di zolfo (n) può variare da 2 a 5.

Acido ditionico = $H_2S_2O_6$; *Acido tritionico* = $H_2S_3O_6$
Acido tetrationico = $H_2S_4O_6$; *Acido pentationico* = $H_2S_5O_6$.

Questi acidi sono poco stabili, e non hanno ancora applicazioni così importanti da doverne dare una particolare descrizione in un trattato elementare;

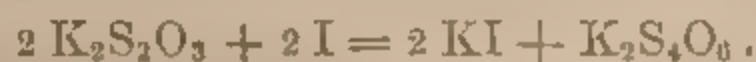
sono invece importanti alcuni loro sali. Così il tritionato potassico si forma saturando una soluzione di tiosolfato potassico con anidride solforosa.

$$3\,SO_2 + 2\,K_2S_2O_3 = 2\,K_2S_3O_6 + S.$$

L'acido tetrationico si può ottenere (insieme ad altri acidi politionici) per azione dell'anidride solforosa sull'idrogeno solforato:

$$H_2S + 3\,SO_2 = H_2S_4O_6\,.$$

I sali dell'acido tetrationico si ottengono per azione dell'iodio sui tiosolfati:

$$2\,K_2S_2O_3 + 2\,I = 2\,KI + K_2S_4O_6\,.$$

E di tale reazione si trae profitto per la determinazione dell'iodio, poichè le soluzioni di iodio vengono scolorate per aggiunta di una soluzione di un tiosolfato.

Quadro riassuntivo degli ossidi dello zolfo e loro ossiacidi:

Ossidi (Anidridi)		Acidi		Sali (potassici)	
S_2O_3	sesquiossido di solfo	$H_2S_2O_4$	acido iposolforoso (o idrosolforoso)	$K_2S_2O_4$	idrosolfito potassico
SO_2	anidride solforosa	H_2SO_3	acido solforoso	K_2SO_3	solfito potassico
SO_3	anidride solforica	H_2SO_4	acido solforico	K_2SO_4	solfato potassico
		$H_2S_2O_7$	acido disolforico (o pirosolforico)	$K_2S_2O_7$	pirosolfato potassico
———		$H_2S_2O_3$	acido tiosolforico	$K_2S_2O_3$	tiosolfato (o iposolfito) potassico
S_2O_7	anidride persolforica	$H_2S_2O_4$	acido persolforico	$K_2S_2O_8$	persolfato potass.
———		$H_2S_nO_6$	acidi politionici	$K_2S_nO_6$	politionati »

80. **Composti dello zolfo cogli alogeni.** - CLORURI DI ZOLFO. — Lo zolfo può dare diversi composti col cloro, e sono conosciuti i seguenti: S_2Cl_2 (*cloruro di zolfo*); SCl_2 (*bicloruro*) e SCl_4 (*percloruro*).

È importante industrialmente il *cloruro* S_2Cl_2, che si ottiene dirigendo una corrente di cloro secco sullo zolfo fuso, in un apparecchio

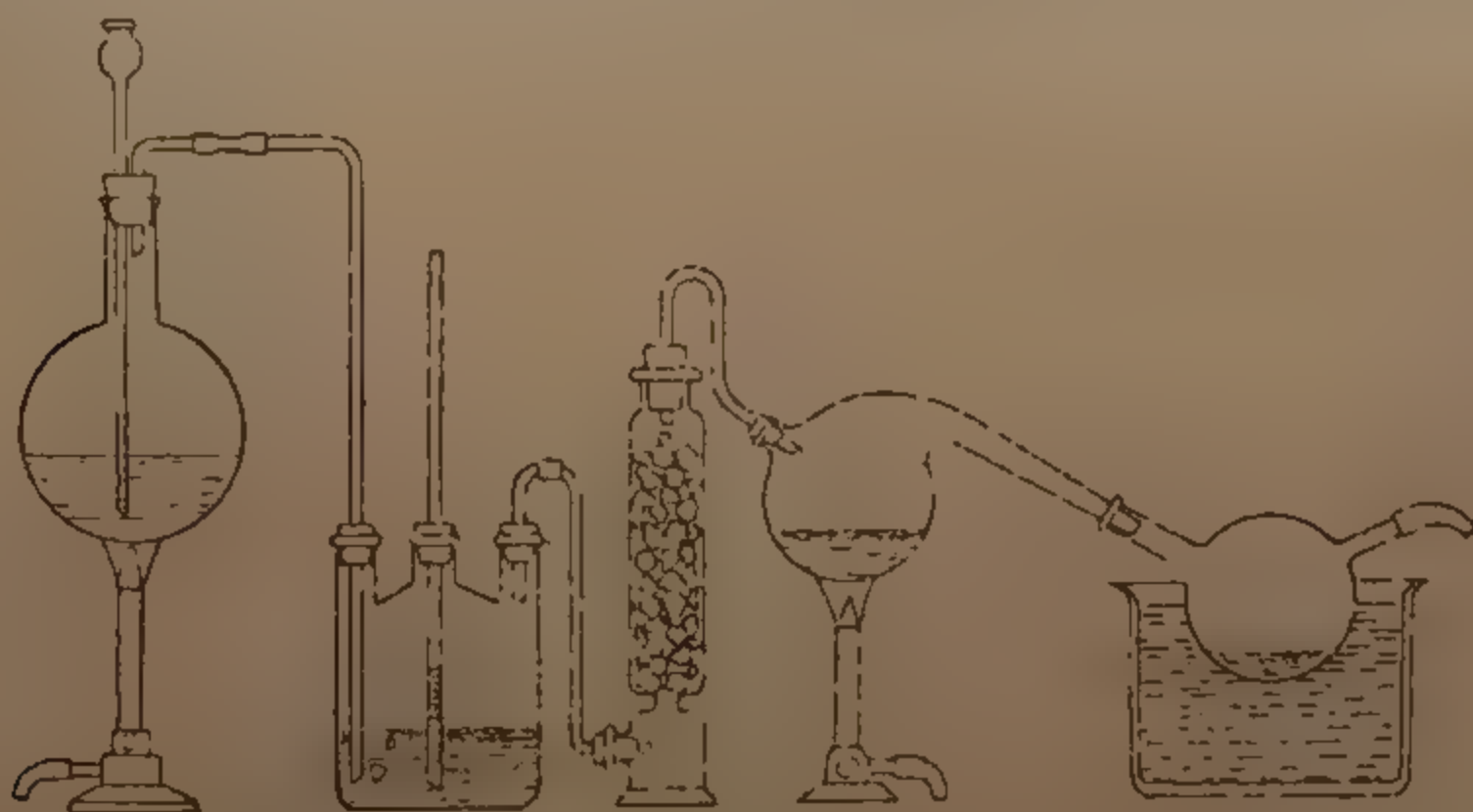
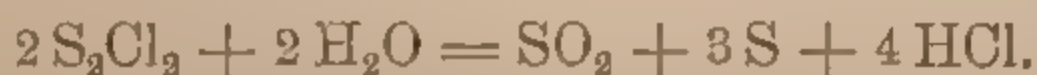



Fig. 84.

come quello rappresentato nella figura 84. In un pallone di vetro scaldato da una fiamma si prepara il gas cloro, che si lava in una bottiglia di Woulff, si asciuga nella colonna seguente contenente

cloruro di calcio, e si fa arrivare nella storta dove è lo zolfo fuso. Distilla nel pallone convenientemente refrigerato il cloruro di zolfo, che è un liquido di colore giallo-rosso, di odore pungente, che bolle a 138°, manda fumi all'aria e facilmente si decompone. È adoperato per *vulcanizzare* il caucciù, ossia per conferirgli consistenza ed elasticità, incorporandovi lo zolfo.

Il cloruro di zolfo viene decomposto lentamente dall'acqua secondo la reazione:

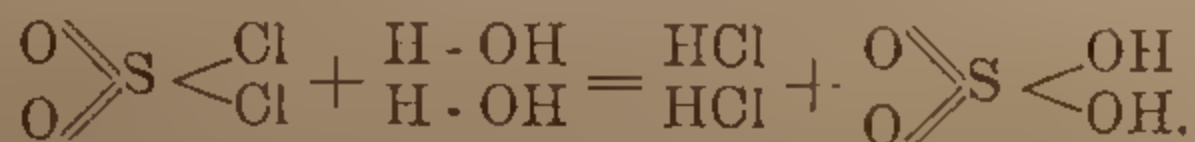
$$2\,S_2Cl_2 + 2\,H_2O = SO_2 + 3\,S + 4\,HCl.$$

Il *bicloruro* si ottiene saturando a freddo il cloruro con cloro, e togliendo l'eccesso di questo con una corrente d'anidride carbonica. È liquido rosso-bruno di dens. = 1,62; che si decompone facilmente.

Il *percloruro* è stabile solo a temperature molto basse, e si ottiene facendo passare un eccesso di cloro nel bicloruro raffreddato a — 22°. Anche questi altri due cloruri di zolfo coll'acqua si decompongono.

Cloruro di solforile [1] (o *ossicloruro di zolfo*) SO_2Cl_2. — Si ottiene per azione diretta dell'anidride solforosa sul cloro (più facilmente in presenza di *canfora*); $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$. È un liquido incoloro che bolle a 69°,1, ha odore assai penetrante, fuma fortemente all'aria ed ha a 20° la densità = 1,667. Con grande quantità di acqua forma acido cloridrico e solforico:

$$SO_2Cl_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + H_2SO_4.$$

Dunque l'acido solforico può ottenersi dal cloruro di solforile, quando i due atomi di cloro vengano sostituiti da due ossidrili, come meglio si vede scrivendo la stessa equazione in formole di struttura:

$$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H\text{-}OH\\H\text{-}OH\end{matrix} = \begin{matrix}HCl\\HCl\end{matrix} + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\!\begin{matrix}OH\\OH.\end{matrix}$$

Perciò il cloruro di solforile dicesi *cloroanidride* dell'acido solforico.

Il bromo e l'iodio dànno collo zolfo composti analoghi al cloro. Il fluoro forma un esafluoruro SF_6 gassoso, che può liquefarsi per raffreddamento e solidificare a — 55° (Moissan). Malgrado il suo elevato contenuto in fluoro è una sostanza molto stabile, che non viene decomposta neppure dagli alcali fondenti nè dall'ossido di rame al calor rosso-scuro. Si conosce pure il fluoruro di solforile SO_2F_2, gas che si liquefà a — 52°, e può essere scaldato con acqua in tubi chiusi a 150° senza che si decomponga.

81. **Altri elementi affini allo solfo. - Selenio.** Se = 79,2 — Questo elemento si trova in molti minerali in quantità però assai piccola. Fu scoperto da Berzelius (1817) nelle piriti, dove si trova talora in quantità meno scarsa, e quando queste si adoperano per la fabbricazione dell'acido solforico, il selenio si ritrova allo stato libero nelle camere di piombo sotto forma di una poltiglia rossastra da cui si può separare allo stato di purezza ossidandolo con acido nitrico, e riducendo l'acido selenico formatosi con HCl ed anidride solforosa.

---

[1] Dicesi *solforile* il radicale bivalente $>SO_2$ che, come qui vedremo, deriva dall'acido solforico per eliminazione dei due ossidrili.

Come lo zolfo può presentarsi in vari stati allotropici:

Se ne conosce una modificazione rossa, amorfa, solubile nel solfuro di carbonio; cristallizza da tale soluzione in cristalli trasparenti rosso-scuri che fondono a 170°-180°. Scaldando il selenio amorfo a 97°, la temperatura si eleva notevolmente e quello si trasforma in una massa di aspetto metallico fusibile a 217°, che è insolubile nel solfuro di carbonio. Il selenio *metallico* può ottenersi anche raffreddando repentinamente il selenio fuso a 210°: è uno *stato allotropico* del selenio, poco stabile a temperatura ordinaria. Il selenio di aspetto metallico conduce assai bene la corrente elettrica quando sia fortemente illuminato, e per questa proprietà ha ricevuto importanti applicazioni, in diversi apparecchi fisici.

Il suo punto di ebullizione è 688°, e il suo vapore diminuisce rapidamente di densità col crescere della temperatura, fino a che da 1400° in poi quella diviene costantemente = 81,5 in rapporto all'idrogeno. Ciò conduce al peso molecolare di 163: dal peso atomico = 79 si deduce che la sua molecola è a 1400° = Se_2.

L'*idrogeno seleniato* = H_2Se è un gas solubile in acqua, che può ottenersi scaldando a 400° il selenio in atmosfera di idrogeno, oppure analogamente all'idrogeno solforato scomponendo con acido cloridrico il seleniuro di ferro FeSe. Per azione di questo gas, i sali dei metalli pesanti precipitano dalle loro soluzioni i rispettivi *seleniuri* analoghi ai solfuri.

Forma due cloruri Se_2Cl_2, e $SeCl_4$.

Forma inoltre un'anidride seleniosa SeO_2, che si ottiene bruciando il selenio nell'ossigeno, e con acqua si combina formando acido selenioso H_2SeO_3, conosciuto anche allo stato libero.

Dalla soluzione dell'*acido selenioso* trattata con cloro può ottenersi *acido selenico* H_2SeO_4, corpo solido cristallizzato che fonde a 58°. Sciogliesi in poca acqua formando un liquido oleoso simile all'acido solforico, da cui possono ottenersi i *seleniati* analoghi ai solfati. Gli acidi del selenio trattati con anidride solforosa sono ridotti a selenio metallico, mentre formasi acido solforico.

Tellurio. Te = 127,5. — Più raro assai del precedente, trovasi allo stato nativo ed in combinazione col bismuto, coll'oro o coll'argento, nella *silvanite*, minerale della Transilvania e del Colorado.

Allo stato amorfo è polvere nera; per fusione può aversi con aspetto metallico. Fonde a 450° e il suo vapore si dissocia come quello del selenio, ed a 1400° corrisponde alla formola Te_2.

L'*idrogeno tellurato* H_2Te può ottenersi per azione dell'acido cloridrico sul tellururo di zinco; ma non è stato ancora possibile averlo assolutamente puro. È venefico, scomponesi facilmente, e precipita dalle soluzioni metalliche i relativi tellururi.

Il *biossido di tellurio* TeO_2 si forma bruciando il tellurio all'aria; l'*acido telluroso* H_2TeO_3 si ottiene sciogliendo il tellurio in acido nitrico, è poco solubile, e la sua soluzione facilmente decomponesi in $H_2O + TeO_2$.

L'*acido tellurico* H_2TeO_4 si può ottenere fondendo biossido tellurico TeO_2 con carbonato potassico e salnitro, e decomponendo il tellurato potassico così formato con acido solforico:

$$K_2TeO_4 + H_2SO_4 = H_2TeO_4 + K_2SO_4.$$

Riepilogo del gruppo. — L'ossigeno, lo zolfo, il selenio e il tellurio formano quindi un gruppo molto naturale di elementi i cui composti idrogenati hanno il tipo $R^{II}H_2$; gli ossidi i due tipi $R^{IV}O_2$ ed $R^{VI}O_3$, e gli acidi più comuni $H_2R^{IV}O_3$ ed $H_2R^{VI}O_4$. In queste formole R indica un elemento qualunque del gruppo.

Anche per questo gruppo di elementi le proprietà fisiche variano regolarmente col peso atomico come resulta dallo specchio seguente:

	Ossigeno	Solfo	Selenio	Tellurio
Peso atomico.	16,00	32,06	79,2	127,5
Peso specifico (stato solido) .	1,43	1,95-2,07	4,2 4,8	6,2
Punto di fusione	— 227°	119°,5	217°	452°
Punto di ebollizione	— 182°	445°	690°	1390°
Colore	azzurro chiaro	giallo	rosso	nero

---

ESERCIZI E PROBLEMI. — *Quesiti da risolvere.* — *a*) Quanto zolfo sarà necessario impiegare per produrre 100 chilog. di acido solforico a 66° Beaumè; (L'acido solforico a 66° B° corrisponde alla formola H_2SO_4).

b) Da 70 chilog. di zolfo quanto acido solforico a 66° Beaumè si potrà ottenere?

c) Qual'è la quantità in peso di idrogeno solforato che si può ottenere da 2 kg. di solfuro di ferro?

d) Quale è il peso di solfato neutro di potassio che si può ottenere per mezzo di gr. 225 di idrato potassico?

e) Una data quantità di calce (CaO) per mezzo di opportuni trattamenti si è convertita in solfato di calcio, e se ne sono ottenuti gr. 268: quanta era la calce che si aveva a disposizione?

f) Mediante gr. 250 di acido solforico a 66° Beaumè, quanto solfuro di ferro si può scomporre? Quale è la quantità di acido solfidrico che si svolge?

g) Con tre litri di idrogeno solforato a 0° e 760^{mm}, quanto solfuro di rame si può produrre, qualora si faccia agire sopra una soluzione di solfato di rame?

VII. — L'azoto e l'aria atmosferica.

82. **Azoto.** N. = 14,01. — L'azoto, di cui abbiamo già accennato la presenza allo stato libero nell'atmosfera del nostro pianeta, forma la parte maggiore di essa; cioè i $^4/_5$ del suo volume.

Si trova inoltre in natura combinato all'ossigeno ed ai metalli (per es. nel salnitro, nel nitro del Cile), ed in tutti gli organismi degli esseri viventi. Si può ottenere dall'aria con vari mezzi atti a trattenere gli altri costituenti di essa.

Così ad esempio l'operazione si può eseguire in una campana di vetro (fig. 85) munita di un'apertura superiore chiusa con tappo a smeriglio e capovolta su di un bagno d'acqua: un anello di piombo *r* la tiene ferma al posto. Al disopra del livello dell'acqua e nell'interno della campana, è sostenuta da un treppiede una capsula contenente un pezzetto di fosforo che si può accendere dall'apertura superiore, che si chiude subito. I vapori che si svolgono nella combustione del fosforo (pentossido di fosforo) si vanno a sciogliere nell'acqua e dopo qualche tempo la campana, oltre a poche impurità, contiene l'azoto atmosferico sufficientemente puro per dimostrarne le proprietà.

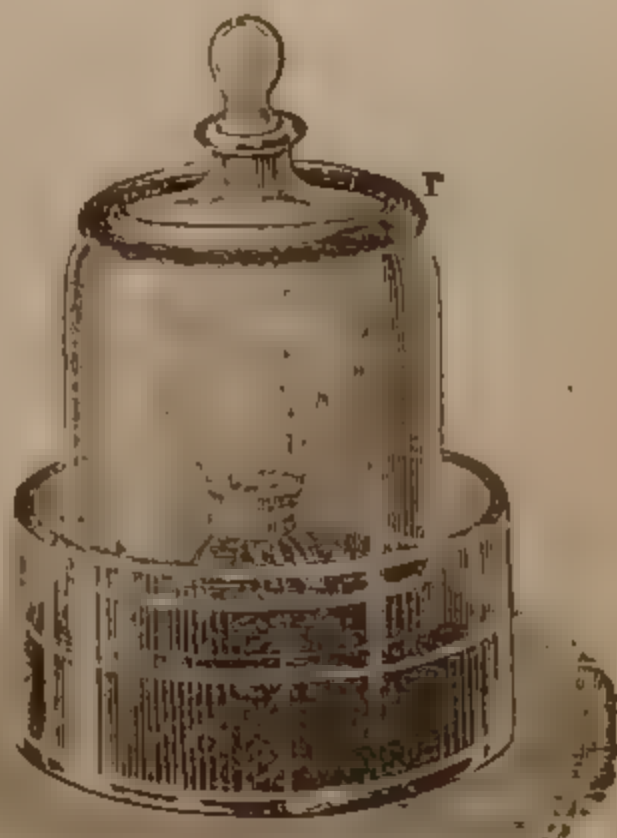
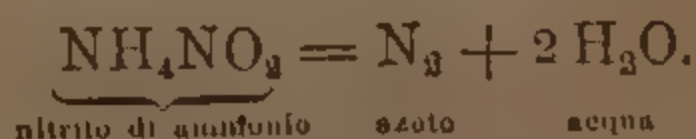



Fig. 85.

Si ottiene anche facendo passare dell'aria contenuta in un gassometro (fig. 86) su del rame rovente contenuto nel tubo *ef* scaldato da apposito fornello, dopo averla privata dell'umidità e dell'anidride carbonica facendola traversare i tubi ad U (T, T') contenenti potassa caustica e cloruro di calcio. Il rame fissa l'ossigeno, [1] e l'azoto si raccoglie in una campana piena d'acqua, capovolta su un bagno pneumatico.

Per averlo chimicamente puro si scalda un suo composto (nitrito di ammonio) [2] in una storta di vetro, e si raccoglie il gas che si svolge secondo l'equazione:

$$\underbrace{NH_4NO_2}_{\text{nitrito di ammonio}} = \underset{\text{azoto}}{N_2} + \underset{\text{acqua}}{2\,H_2O}.$$

---

[1] Perchè il rame si ossida molto facilmente e dopo breve tempo lascierebbe passare anche l'ossigeno, si può far passare l'aria su una soluzione acquosa di ammoniaca (composto di idrogeno e azoto) il cui idrogeno riduce l'ossido di rame formatosi e permette di continuare indefinitamente l'operazione colla stessa quantità di rame.

[2] O una soluzione a parti uguali di nitrito potassico o cloruro ammonico.

L'azoto è un gas incoloro e inodoro, è più leggero dell'aria essendo il suo peso specifico in rapporto ad essa = 0,9721.

Un litro di azoto a 0° e 760 mm. pesa gr. 1,252. È uno dei gas più difficilmente coercibili; la sua *temperatura critica* è −146° e a tale temperatura si liquefà a 35 atmosfere, il suo punto di ebullizione alla pressione atmosferica è −195°,5; si solidifica a −210°. Si scioglie nell'acqua assai meno dell'ossigeno e precisamente appena 20 c.c. per ogni litro a temperatura ordinaria.

In confronto agli altri gas che già conosciamo, l'azoto elementare è un gas assai inerte, non combinandosi con alcun elemento alla temperatura ordinaria, e con pochi anche a temperatura elevata.

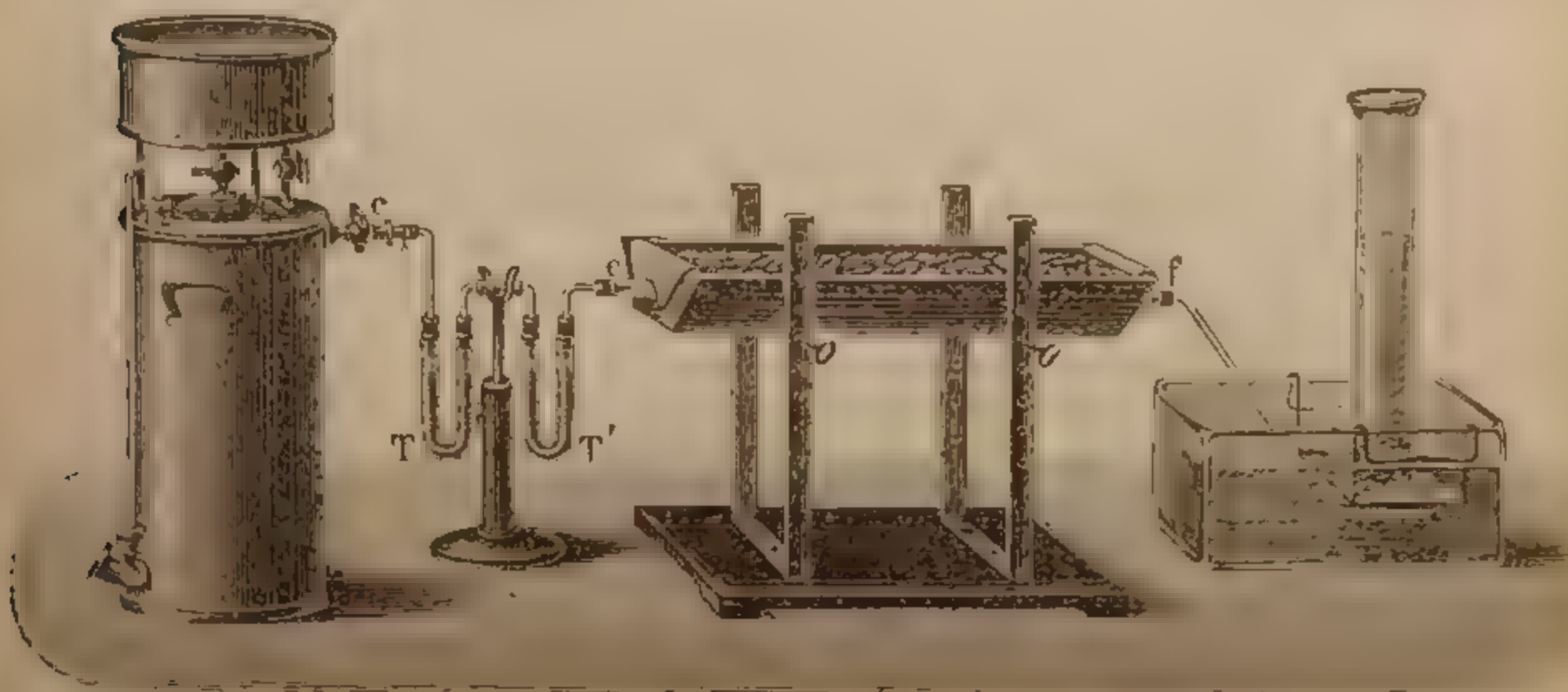



Fig. 86.

Boro, silicio, titanio, bario, stronzio, calcio, magnesio, cromo, ed alcuni elementi rari si combinano con difficoltà coll'azoto al calor rosso, formano i corrispondenti *azoturi*; quello di magnesio, che si ottiene con relativa facilità, ha la formola Mg_3N_2. Coll'ossigeno può combinarsi solo sotto l'influenza di scariche elettriche, come vedremo ben presto. Può anche combinarsi coll'idrogeno e col cloro; quando si introducono in una campanella capovolta sul mercurio una miscela di idrogeno e di azoto e alcune goccie di acido cloridrico concentrato, facendo scoccare nella miscela delle scintille elettriche, si vedono formarsi dei fumi di cloruro ammonico, composto che ha la costituzione espressa nella formola NH_4Cl.

Queste due ultime reazioni, e il fatto che l'azoto non è nè comburente nè combustibile servono al riconoscimento di questo gas.

Applicando i concetti espressi nel parlare della legge dei volumi alle esperienze che si possono fare sui composti di azoto (pag. 93), si deduce che la sua molecola è formata da 2 atomi; come per la massima parte degli elementi gassosi.

83. **Cenno storico sulla composizione chimica dell'aria.** — Che l'aria è un corpo pesante cominciarono a crederlo alcuni antichi filosofi, tra i quali Empedocle, che attribuì la respirazione all'aria, che per il proprio peso si precipitava nei polmoni; ed Aristotile, che tentò di

dimostrare il peso dell'aria gonfiando un otre vuoto senza riuscire nell'intento. Soltanto Galileo compiè felicemente la dimostrazione del peso dell'aria, iniettando aria in un fiasco, che si poteva chiudere con una valvola, che si apriva dall'esterno all'interno, e rilevando che con l'aria compressa era aumentato di peso.

Gli antichi pensavano che l'aria fosse insieme con l'acqua, la terra ed il fuoco uno degli elementi di tutte le cose.

Questa opinione trovò oppositori fino dai tempi non recenti. Infatti già nel 1669 Mayow osservò che soltanto una parte dell'aria è attiva, e che dopo che nell'aria ha bruciato un corpo, essa rimane inetta alla respirazione ed a nuove combustioni; verificò dunque che l'aria è per lo meno formata da due diverse sostanze. Ludovico Barbieri di Bologna (168[illegible]) convalidò con esperienze proprie le vedute del Mayow, e accennò anche al fatto che il calore animale fosse prodotto da lente combustioni. Pare impossibile che esperienze così bene avviate e idee sì giuste siano rimaste per un secolo e più senza conseguente applicazione, e si sia deviato dalla via retta, che in tal modo era stata additata.

Infatti Stahl (1692-1731) nelle sue esperienze, tralasciando di tener conto dell'aumento di peso che si verifica nei corpi prodotti dalla combustione, considerò il cambiamento delle proprietà come una perdita di sostanza; e spiegò la combustione come una scomposizione. Esso procedendo in questa via seguitava le idee di Becker (1635-1682) il quale ammetteva che nelle combustioni i metalli perdessero una sostanza detta terra combustibile (*terra pinguis*). Esso chiamò questo corpo immaginario *flogisto*, e ammise che quando un metallo scaldato all'aria arrugginisce, o si converte in una sostanza di aspetto terroso, si risolve in due elementi, uno dei quali è il *flogisto* che si svolge, l'altro è il prodotto della combustione o *calce* che rimane. La teoria del flogisto fu con grandi fatiche e sottile ingegno applicata alla spiegazione di tutti i fatti, fenomeni ed esperienze, che l'opera di molti scienziati veniva mano a mano accumulando, e riuscì per molto tempo bene accetta agli studiosi di quel tempo, appunto perchè riusciva ad interpretare fatti e processi svariati sotto un punto di vista comune.

La erronea dottrina del flogisto potè essere accolta e professata da insigni cultori della scienza in un tempo nel quale non si aveva un giusto concetto delle sostanze aeriformi, ed in cui non si era ancora imparato a raccogliere e separare le une dalle altre. L'*aria* per gli antichi era in tutti i corpi: nulla di più naturale per essi che l'*aria* che può aversi in questo o quel modo, naturale o artificiale avesse qualche proprietà diversa dall'aria dell'atmosfera. Bisogna venire a tempi relativamente recenti per trovare manifestamente riconosciuto ed ammesso il concetto della esistenza di arie (*gas*) di diversa specie. Van Helmont fu il primo (1557-1644) che insegnò a distinguere l'aria dalle altre sostanze aeriformi, che chiamò gas. Poi Boyle (1626-1691) sperimentalmente evocò dall'oblio la cognizione, che durante la calcinazione i metalli aumentano di peso assorbendo qualche cosa dall'aria. Hales (1667-1761) fece esperimenti per differenziare l'aria respirabile da altre qualità di aria, o (come si dissero poi meglio) da altri gas. Blak (1728) aveva dimostrato che l'*aria*, ossia il gas che si svolge dai tini nei quali fermenta il mosto dell'uva, differisce dall'aria atmosferica, ed è identica al gas che si sviluppa dal marmo per mezzo degli acidi o della calcinazione: difatti tanto l'uno quanto l'altro gas intorbidano l'acqua di calce e producono una sostanza bianca (carbonato di calcio) che è niente altro che la sostanza del marmo in piccolissime particelle. Priestley (1774) scaldando la *calce del mercurio*, ora detta ossido rosso di mercurio, otteneva un'aria o un gas che era appunto l'ossigeno; riconosceva altresì che i vegetali in certe condizioni lasciano sviluppare dalle foglie un gas, che egli chiamò *aria vitale* o *deflogisticata*, e che altro non era se non quello che poi fu chiamato ossigeno, e disse che quanto più un gas è povero di flogisto, tanto più è atto ad alimentare la combustione. Così (dicevasi) quanto meno flogisto l'aria contiene, tanto più tende a prenderne. Cavendish, scopritore dell'idrogeno, si sforzava di dimostrare la identità di questo corpo col flogisto (1756-1810).

Scheele stesso (1742-1776), contemporaneamente a Priestley provava che l'aria è composta di due elementi, uno (*aria viziata*) impotente a mantenere la combustione; l'altro (*aria di fuoco*) che la mantiene e la fa attiva; esso riconobbe altresì che i metalli scaldati all'aria, assorbono quest'*aria di fuoco*. Ma concluse che i corpi combustibili contengono flogisto, sostanza sottile e leggiera, e che l'*aria vitale* è formata da materia salina di debole peso, che non possiede quasi punto flogisto.

Affinchè sembri meno strano che insigni cultori della scienza, dotati di mirabili attitudini sperimentali, autori di importantissime scoperte, potessero accettare un'ipotesi così erronea come quella del *flogisto* e spiegare con questa i principali fenomeni chimici studiati nel secolo XVIII, daremo un'idea delle spiegazioni che essi davano, in base a questa ipotesi, al fenomeno della combustione:

Ogni sostanza combustibile, essi dicevano, contiene un elemento — *il flogisto* — che possiede appunto la proprietà su cui fermiamo la nostra attenzione; proprietà che si manifesta quando il flogisto abbandona questa sostanza.

Una sostanza che bruciando lascia poco residuo è perciò molto ricca di flogisto; ad esempio il carbone, è tanto più ricco di flogisto quanto meno cenere lascia. Il carbonio puro, lo zolfo, l'idrogeno, che bruciano senza lasciar residuo, debbono esser formati da solo flogisto, ed appunto vari chimici del sec. XVIII si provarono ad identificare col flogisto lo zolfo e l'idrogeno specialmente.

I metalli bruciano in generale con molta difficoltà, ciò avviene perchè contengono meno flogisto del carbone; del legno, ecc. ed il ferro che brucia più facilmente dell'argento differisce da quest'altro metallo perchè contiene una maggior quantità di flogisto. Il metallo nel bruciare forma una calce (ossido); dunque la *calce di un metallo*, che è il metallo privo di flogisto, trattato con un corpo molto ricco di flogisto — come il carbone o l'idrogeno — deve riprodurre il metallo. E non è forse vero che gli ossidi di ferro e di zinco, ad esempio, trattati col carbone o scaldati in corrente di idrogeno riproducono il metallo? I chimici del secolo XVIII dicevano appunto che i metalli si «rivivificano» dalle loro calci, assorbendo il flogisto dal carbone.

L'aria è l'ordinario agente delle combustioni, il comburente (come oggi diciamo) più comune; ciò avviene perchè è povera di flogisto e tende a prenderne alle sostanze che ne contengono; quando si è saturata di flogisto i corpi combustibili non vi possono più bruciare. L'ossigeno fu ritenuto da Scheele e da Priestley *aria deflogisticata*, cioè così povera di flogisto, che tendeva ad assorbirlo con avidità estrema da tutte le sostanze combustibili.

E quando Scheele otteneva, per primo, il cloro dall'acido cloridrico ed osservava che molte sostanze si combinano con questo gas con vivacità pari a quella con cui avvengono molte combinazioni nell'ossigeno (si ricordi il rame ed il fosforo, ecc. bruciare nel cloro) credè di aver ottenuto l'acido cloridrico privo di flogisto: il cloro infatti venne conosciuto dapprima col nome di *acido muriatico deflogisticato*.

Non sembra adesso meno strano, se non naturale, che queste spiegazioni potessero soddisfare delle menti sagaci di abili sperimentatori?

E si noti ancora che quasi tutti i fenomeni chimici allora conosciuti si potevano spiegare in modo consimile in base a questa ipotesi.

Per esempio (e sarà l'ultimo) Shahl riteneva che lo zolfo fosse formato da acido solforico e da flogisto, perchè lo zolfo bruciando (perdendo cioè il flogisto) formava l'acido solforico, mentre l'acido solforico trattato con carbone (ricco di flogisto) produceva zolfo e con ciò riteneva di aver conseguito la sintesi dello zolfo.

Neppure il fatto controllato da molti sperimentatori che la calce ottenuta dai metalli *pesava più del metallo stesso* fu ritenuto per qualche tempo argomento sufficiente ad abbattere l'ipotesi della perdita del flogisto nella formazione della calce, perchè il flogisto (essenza del fuoco) poteva non aver peso, anzi poichè il fuoco tende a salire e non a cadere poteva avere anche un *peso negativo!*

Siffatte idee ed erronee spiegazioni poterono essere coltivate in un tempo in cui il metodo sperimentale, sebbene avesse insigni cultori, non era ancora stabilito su basi veramente solide.

Soltanto Lavoisier fra il 1772, e il 1774, raccogliendo le molte osservazioni degli antichi e le opinioni dei contemporanei, con metodo sperimentale rigoroso e con raro spirito intuitivo riuscì, sceverando il vero dal falso, a determinare la composizione dell'aria, ed anche la parte che i costituenti principali di essa prendono nei fenomeni naturali.

Già fino dal 1630 G. Rey contemporaneo di Boyle aveva verificato che i metalli scaldati all'aria crescono di peso; ma una tale cognizione, che del resto si può riportare ad epoca anche più remota perchè Geber alchimista del IX secolo la possedeva,, era rimasta senza applicazione. Lavoisier intuito il concetto di ciò che sia elemento, constatava nuovamente che i metalli all'aria aumentano di peso, e che l'aria in cui essi hanno bruciato ha perduto invece di volume e insieme di peso. Esso riconobbe, o meglio confermò quanto era stato trovato da Mayow e da Barbieri, che non tutta l'aria, ma uno dei suoi elementi soltanto prende parte ai fenomeni della combustione e della respirazione; elemento che egli riuscì ad isolare con una esperienza semplice quanto importante, e colla quale in conclusione fece la prima analisi dell'aria.

84. **Esperienza di Lavoisier.** — Lavoisier dimostrò nel 1774 la composizione dell'aria, mediante una storta o fiasco di vetro con collo

Fig. 87.

lungo incurvato ad S in modo da arrivare entro una campana collocata sopra un bagno di mercurio (fig. 87). Egli introdusse un determinato peso di mercurio nella storta: lo fece scaldare per dodici giorni ad una temperatura prossima alla ebullizione, notò il volume dell'aria contenuta nella campana, avanti e dopo l'esperimento, e si accorse che a poco a poco l'aria diminuiva, mentre il metallo scaldato si ricopriva di particelle rosse galleggianti sulla superficie del mercurio.

Nell'aria rimasta nell'apparecchio dopo la esperienza i lumi non bruciavano, un animale moriva non potendo respirarvi. Raccolta quindi la polvere rossa, e scaldata entro piccole storte, a 400° circa,

questa si scompose rigenerando goccie di mercurio metallico e svolgendo, come nella sua esperienza aveva dimostrato Priestley, una specie di aria, ossia un gas, che raccolto in campanelle su bagno di acqua faceva bruciare un fuscello acceso con maggiore vivacità che l'aria comune, e faceva respirare gli animali più attivamente dell'aria ordinaria. Lavoisier concluse che l'aria conteneva due gas, uno che egli chiamò *ossigeno*, respirabile e comburente (ossia agente della combustione); l'altro, non atto alla respirazione nè alla combustione, che disse *azoto*. (Da α, priv., e ζώω, io vivo.)

Lavoisier, confrontando il peso del mercurio adoperato e quello della polvere rossa ottenuta, che chiamò *ossido di mercurio*, trovò che *l'aumento di peso del metallo corrispondeva all'ossigeno assorbito*; e scomponendo l'ossido di mercurio ottenne infatti la stessa quantità di ossigeno libero. Dimostrò quindi che l'irrugginimento o l'ossidazione dei metalli consiste in una *combinazione*, e non in una *scomposizione* dei metalli stessi, come si credeva per l'innanzi dai fautori della teoria del flogisto, e dichiarò che il peso delle sostanze composte è uguale alla somma dei pesi dei componenti, proclamando così il grande *principio della conservazione della materia.*

Le proporzioni dei due gas trovate da Lavoisier nell'aria non erano assolutamente esatte. Perciò furono immaginati altri metodi analitici più scrupolosi per eseguire l'analisi dell'aria che diconsi *eudiometrici.* [1]

L'analisi dell'aria, come quella di tutti gli altri gas, può farsi misurando il volume, o valutando il peso delle materie gassose separate; nei procedimenti moderni invece del mercurio, per assorbire l'ossigeno, si adoprano sostanze dotate per questo gas di maggiore affinità, e che per conseguenza lo tolgono presto, senza bisogno di riscaldarle molto forte e per lungo tempo.

Fig. 88.

85. **Analisi dell'aria in volume.** — Il fosforo è una sostanza che si presta per separare l'azoto dall'ossigeno, assorbendo quest'ultimo gas a freddo, a segno tale che per conservare il fosforo bisogna tenerlo sotto l'acqua. Si introducano in una campanella graduata (fig. 88) (il più semplice *eudiometro* che immaginar si possa) collocata sopra un bagno d'acqua, 100 cent. cubici d'aria, ed un pezzetto di fosforo attaccato ad un filo di platino: abbandonando a sè l'apparato, a poco poco il liquido sale dentro la campanella, il fosforo si circonda di fumi bianchi, e nell'oscurità apparisce luminoso. Terminato l'assorbimento (per lo più dopo 20 ore circa) si toglie il fosforo, s'introduce un frammento di potassa caustica o meglio un poco di lisciva

---

[1] Eudiometro (da εὔδιος, sereno, giusto, e μέτρον misura) fu detto appunto lo strumento atto alle prime analisi dei gas, che consiste, nella sua forma più semplice, in una campanella graduata capovolta su di un bagno pneumatico. Questa campanella è per lo più traversata da due fili di platino per mezzo dei quali si può far scoccare nell'interno una scintilla elettrica.

di potassa, si chiude la bocca della campanella con un dito e si agita, indi si pone di nuovo nel bagno di acqua, e si guarda allora quanto gas rimane, e se l'esperimento è ben condotto, restano c. c. 79,2 di un gas che è azoto, come si può verificare introducendovi uno stoppino acceso, che tosto si spegne. Il fosforo ha assorbito c. c. 20,8 di gas ossigeno; il quale si è unito col fosforo per formare sostanze che sono restate sciolte nell'acqua combinate colla potassa. Adunque 100 c. c. di aria contengono:

c. c.	20,8	di ossigeno
»	79,2	di azoto
	100,0,	

L'analisi dell'aria mercè la rapida combustione del fosforo è meno semplice, ma più sollecita, e può compiersi in pochi minuti. Si introducono in una campanella curva piena di acqua 100 c. c. di aria; mediante un filo di ferro o meglio di platino si spinge nella parte curva un globulo di fosforo (fig. 89) come un grosso pisello: indi si scalda adagio, adagio, con una fiamma; il globulo di fosforo prende subito fuoco, e quando si è combinato con tutto l'ossigeno dell'aria rinchiusa, si spegne da sè: il gas che resta è azoto. Dopo il raffreddamento si misura l'azoto, travasandolo in una campanella graduata piena d'acqua con le precauzioni sopra indicate, e si trova circa c. c. 79,2: quindi rimane confermato che l'aria contiene 20,8 di ossigeno in 100 volumi.

Fig. 89.

Analisi dell'aria coll'eudiometro. — Il principio di questo metodo analitico immaginato da Alessandro Volta, è semplice e conduce a risultati di massima esattezza. Si introducono in un eudiometro di vetro volumi uguali di aria e di idrogeno. Se si fa scoccare nell'interno del tubo una scintilla elettrica si avverte un'esplosione, e si vede diminuire il volume del misto gassoso, perchè sotto l'azione della scarica elettrica l'ossigeno si combina coll'idrogeno per formare acqua, che diviene liquida.

Dalla diminuzione di volume del misto gassoso si calcola quanto è l'ossigeno che si è combinato con l'idrogeno, essendo noto che per formare acqua occorrono i due gas, ossigeno e idrogeno, e per appunto nelle proporzioni di 2 volumi di idrogeno e 1 volume di ossigeno.

L'eudiometro da usarsi per questa esperienza consiste (fig. 90) in un tubo di cristallo a pareti molto resistenti, chiuso ad un'estremità, graduato, largo circa un centimetro, lungo circa 50 centimetri, che alla sua parte superiore porta due fili di platino che traversano il vetro, giungendo a piccola distanza l'uno dall'altro. Il tubo eudiometrico è capovolto in un recipiente cilindrico pieno di mercurio, e vi si può immergere a piacere più o meno.

Si introducono nella campanella 10 c.c. di aria e 10 c.c. di idrogeno; e per misurare esattamente il volume dei due gas, si deve immergere ogni volta la campanella nel bagno di mercurio fino a che il livello esterno non coincida con quello interno. Poi si fa scoccare la scintilla: si nota allora, una forte commozione interna, dipendente dall'istantanea combinazione. Il mercurio a un tratto si deprime, ma tosto risale, e riempie il vuoto formatosi per la condensazione dell'acqua. Allora si abbassa l'eudiometro nella vaschetta, per livellare il mercurio, che si è sollevato nell'interno del tubo, con quello esterno, onde il gas si trova alla stessa pressione che sopportava avanti l'esperimento. Si osserva, dopo raffreddamento, quanto è il gas che rimane, che in questo caso è c.c. 13,7. Sottraendo da 20 c.c. del primitivo miscuglio gassoso i c.c. 13,7 residuali si conosce che i c.c. 6,3 mancanti, rappresentano l'ossigeno e l'idrogeno unitisi per formare l'acqua prodotta; e siccome è noto che in un dato volume d'acqua allo stato di vapore, $^2/_3$ sono di idrogeno e $^1/_3$ di ossigeno, ne consegue che dei c.c. 6,3 mancanti, c. c. $2,1 = \frac{6,3}{3}$ rappresentano l'ossigeno, $4,2 = \frac{6,3 \times 2}{3}$ l'idrogeno. Ora se nei 10 c.c. di aria introdotti nell'eudiometro, c.c. 2,1 sono di ossigeno, il rimanente, cioè 7,9 c.c., rappresenta l'azoto. Bisogna riportare i volumi alle condizioni normali di pressione e di temperatura, cioè a 760^{mm} e a 0^0.

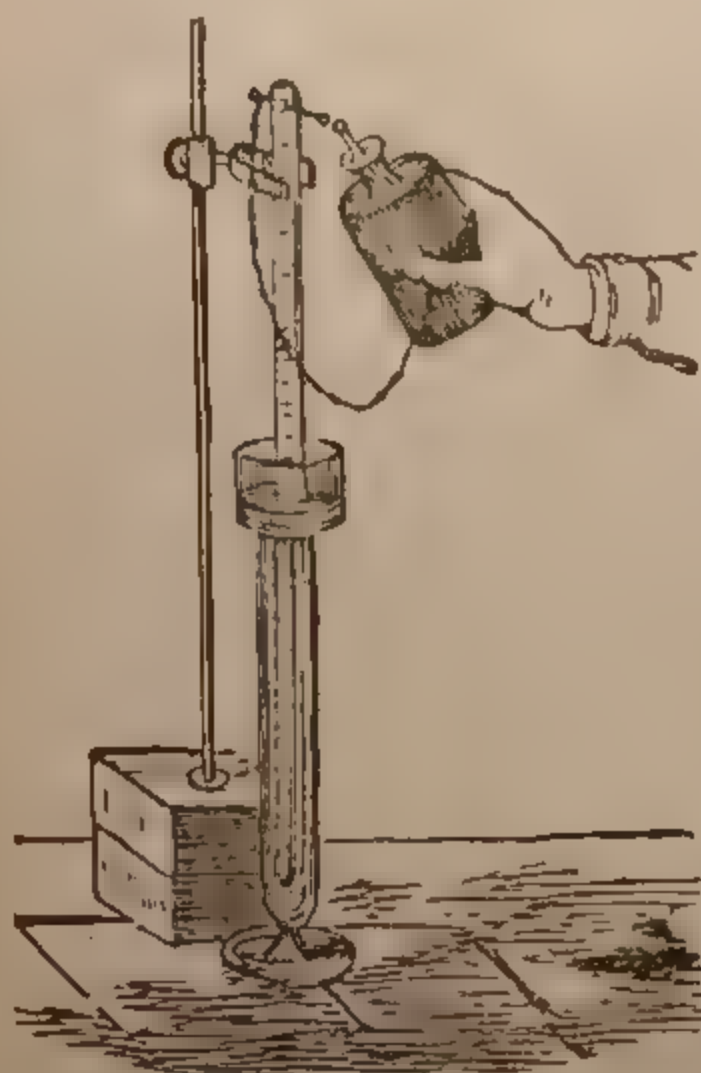



Fig. 90.

In tal modo operando si trova costantemente nell'aria secca e pura, raccolta in qualunque luogo:

c.c. 20,81 di ossigeno
» 79,19 di azoto (ed in altri gas che non si combinano coll'idrogeno)
c.c. 100,00.

86. **Costituenti secondarî dell'aria atmosferica.** — Oltre l'ossigeno e l'azoto l'aria contiene sempre una piccola quantità di *vapor d'acqua* e *anidride carbonica*, sostanza che, come dice il suo nome, è formata da carbonio ed ossigeno.

Di questi costituenti di secondaria importanza, perchè contenuti nell'aria in piccola quantità, bisogna tener pur conto per potere conseguire l'analisi esatta dell'aria stessa.

La presenza del vapore acqueo si riconosce assai facilmente dall'opacamento dei corpi freddi e lucidi esposti all'aria, la quale per il raffreddamento depone uno strato di rugiada sopra di essi. La

quantità di vapore acqueo che può restare invisibile nell'aria atmosferica dipende dalla temperatura. Un metro cubo di aria completamente satura di umidità, contiene a 25° gr. 22,83 di acqua allo stato di vapore: col raffreddamento a 0° si depongono gr. 17,96 di rugiada sicchè ne rimangono allo stato di vapore gr. 4,87 solamente, ma l'aria non è quasi mai satura di vapore. Si può determinare la quantità di umidità atmosferica con gli *igrometri*; o meglio facendo traversare per mezzo di un aspiratore un determinato volume (per esempio 5 o 10 litri) di aria per tubi ad U, ripieni con cloruro calcico o pomice imbevuta di acido solforico (sostanze capaci di assorbire l'acqua), e

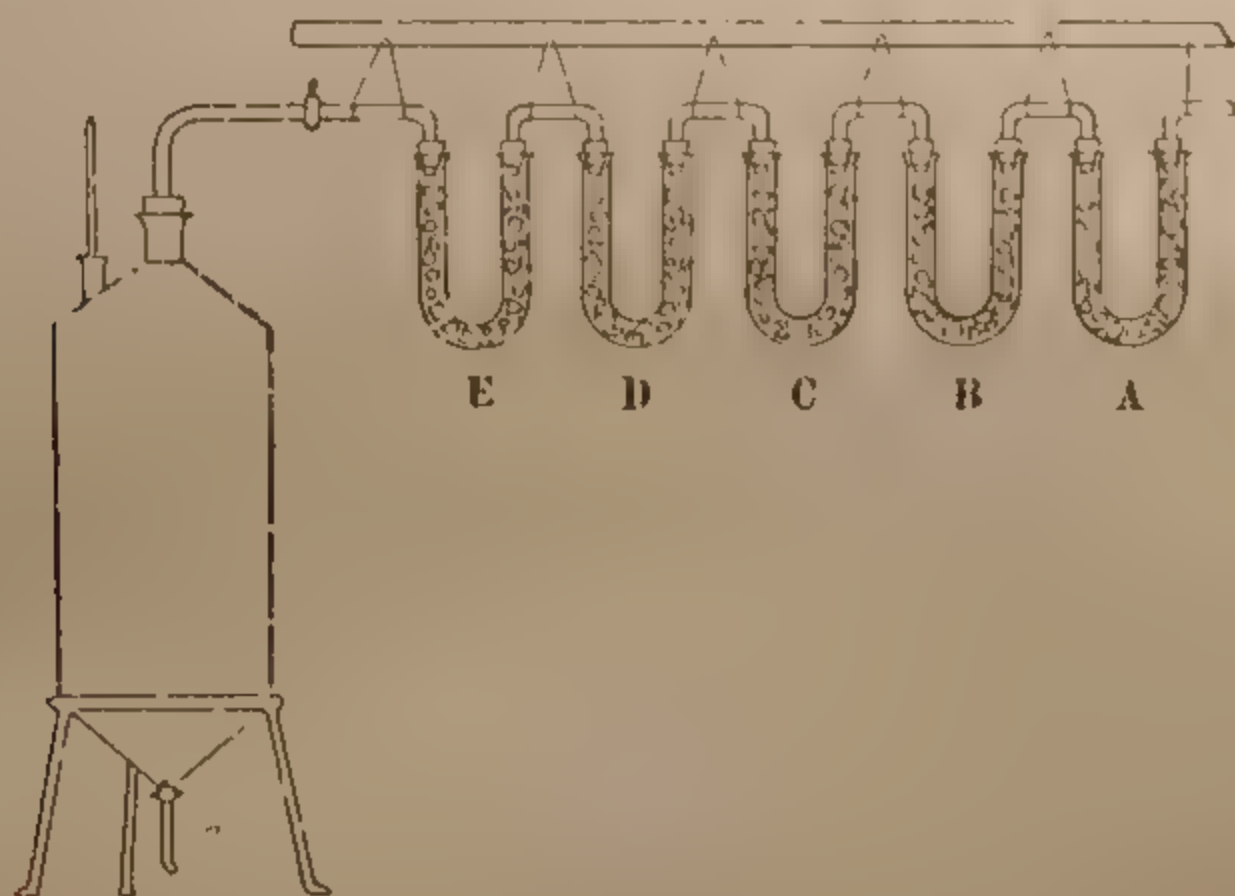



Fig. 91.

pesandoli avanti e dopo: l'aumento di peso rappresenta la quantità di vapore acqueo contenuto nell'aria aspirata.

L'altro costituente secondario, che abbiamo chiamato anidride carbonica, si riconosce esponendo all'aria un vaso a larga superficie con soluzione di calce e di barite caustica; le quali sostanze la assorbono, dando origine a composti bianchi insolubili (carbonati), che rendono torbido il liquido. Se ne valuta la quantità facendo passare per mezzo di un aspiratore l'aria (già disseccata nei tubi ad U ripieni di pomice solforica), per altri tubi pesati, contenenti potassa caustica e ripesandoli dopo. Le quantità trovate sono piccole: in 10.000 parti di aria si contengono da 2 a 4, al massimo 5 parti di anidride carbonica.

L'apparecchio (fig. 91) qui rappresentato, serve ad effettuare in un tempo le due determinazioni: A e B sono i tubi dove è trattenuto il vapore d'acqua; nei tubi C e D raccogliesi l'anidride carbonica, il tubo E serve a trattenere il vapore che potrebbe sollevarsi dall'aspiratore.

Infine, oltre alle quattro sostanze sopra descritte, l'aria contiene piccolissime quantità di ammoniaca, di acido nitroso, di ozono, piccoli

germi di organismi microscopici — ai quali sono dovuti i fenomeni della fermentazione e della putrefazione — polline e spore di svariatissime piante, nonchè particelle saline e di materie minerali di origine terrestre e forse anche siderale, che vi stanno meccanicamente sospese. Tutte queste particelle solide, costituiscono il *pulviscolo atmosferico.*

Dopo il 1895 sono stati scoperti nell'aria piccole quantità di altri elementi, quali l'*argo*, l'*elio*, il *neo*, il *cripto*, e lo *xeno* di cui parleremo tra breve. Questi ultimi costituenti dell'aria ne formano circa la centesima parte, e sono caratterizzati da una speciale inerzia, o difficoltà di combinarsi con altri elementi, per cui furono detti anche ***gas inerti.***

87. **Analisi ponderale dell'aria.** — Si possono determinare i due costituenti principali dell'aria facendo combinare l'ossigeno col

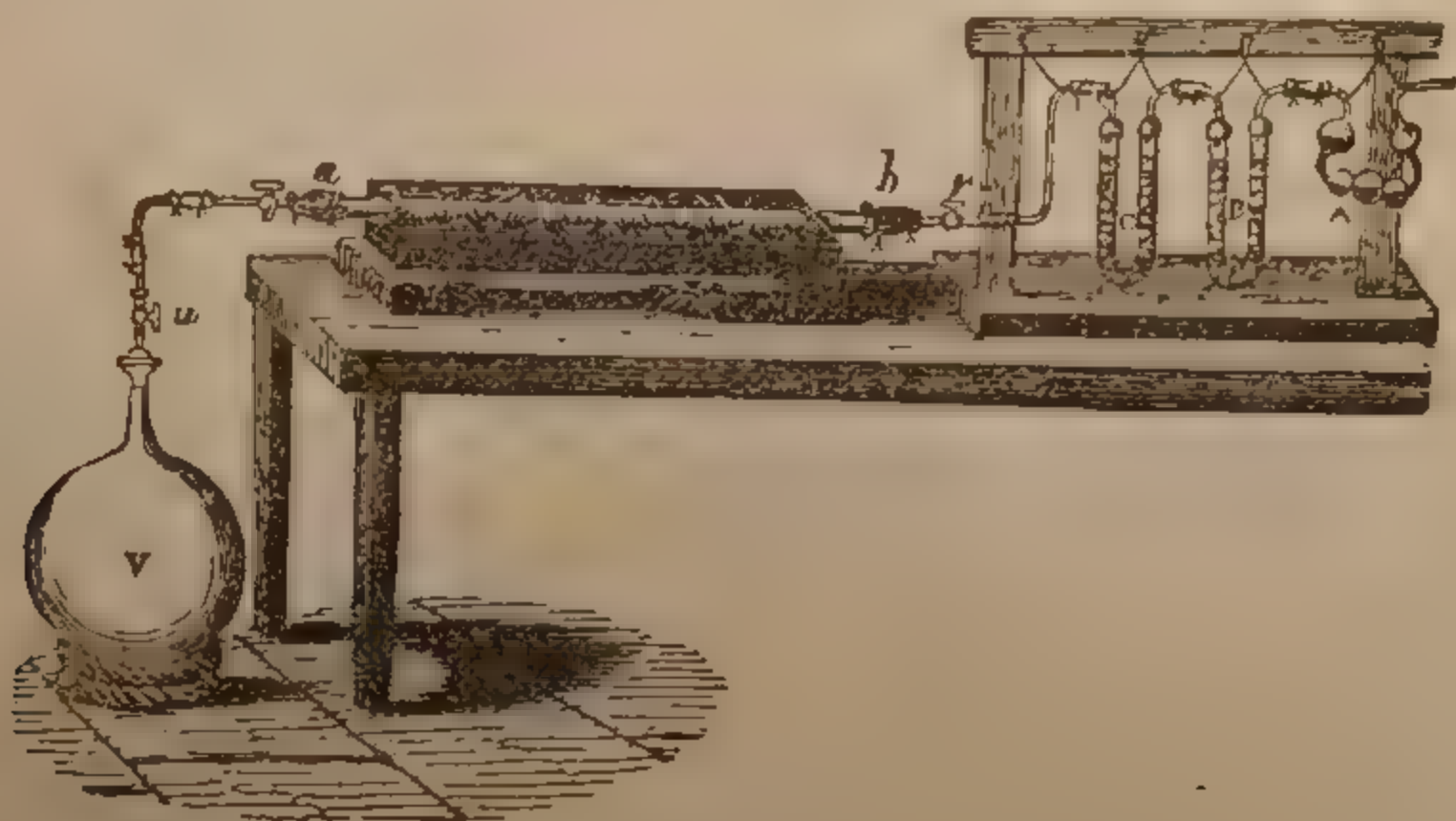



Fig. 92.

rame scaldato al rosso, e pesando separatamente l'ossigeno combinato col rame e l'azoto rimasto. Con tal processo, che si deve a G. B. Dumas e Boussingault, si ha il vantaggio di potere operare sopra quantità di aria assai maggiore che con gli eudiometri. L'apparecchio (fig. 92), quale fu adoperato dai due chimici indicati, si componeva di un pallone V di circa 15 litri di capacità, fornito di chiavetta metallica *u*, nel quale era stato fatto prima il vuoto, per aspirare successivamente l'aria da analizzare.

Il pallone comunica con un tubo *a*, *b* di porcellana, o per lo meno di vetro poco fusibile, provvisto alle estremità di chiavette metalliche capaci di tenere il vuoto. Il tubo contenente trucioli di rame, o rame ridotto molto poroso, si pone orizzontalmente su di un fornello adatto a riscaldarlo in tutta la sua lunghezza. L'aria che si aspira dal pallone vuoto, avanti di passare sul rame arroventato deve attraversare un tubo con bolle (A) contenente potassa caustica, che trattiene l'anidride carbonica, e dei tubi ad U contenenti pomice solforica (B, C), che trattiene il valor d'acqua. L'una e l'altro possono

essere determinati come fu detto prima. L'aria traversando il tubo del rame arroventato vi lascia tutto l'ossigeno, e nel pallone la cui chiavetta deve essere aperta a poco a poco, si raccoglie a fine di operazione l'azoto. Si pesano allora il pallone e il tubo, dei quali è noto il peso prima della operazione; e le differenze in più che si riscontrano stanno rispettivamente ad indicare il peso dell'azoto e dell'ossigeno contenuti nell'aria.

I resultati a cui si giunge sono, che in 100 p. in peso di aria vi sono circa 23 p. di ossigeno e 77 p. di azoto; proporzioni confermate dal calcolo che si può fare del peso dei costituenti dell'aria moltiplicando il volume trovato per via eudiometrica per la loro rispettiva densità. Si ha infatti:

per l'ossigeno $20{,}81 \times 1{,}1056 = 23{,}0{,}1\ \%$
per l'azoto $79{,}19 \times 0{,}9720 = 76{,}99\ \%$.

88. **Caratteri fisici dell'aria.** — L'aria atmosferica è un gas trasparente, incoloro, inodoro, senza sapore. Un litro di aria secca e pura a 0° e 760^{mm} di pressione pesa gr. 1,2937. L'aria privata dell'umidità e dell'anidride carbonica e raffreddata a — 141°, per forte pressione passa allo stato liquido.

Nel 1889 il Linde per mezzo di un ingegnoso apparecchio è riuscito a ottenere con la relativa facilità l'aria liquida. Egli ha avuto la felice idea di utilizzare per il raffreddamento dell'aria compressa, l'abbassamento di tempe-

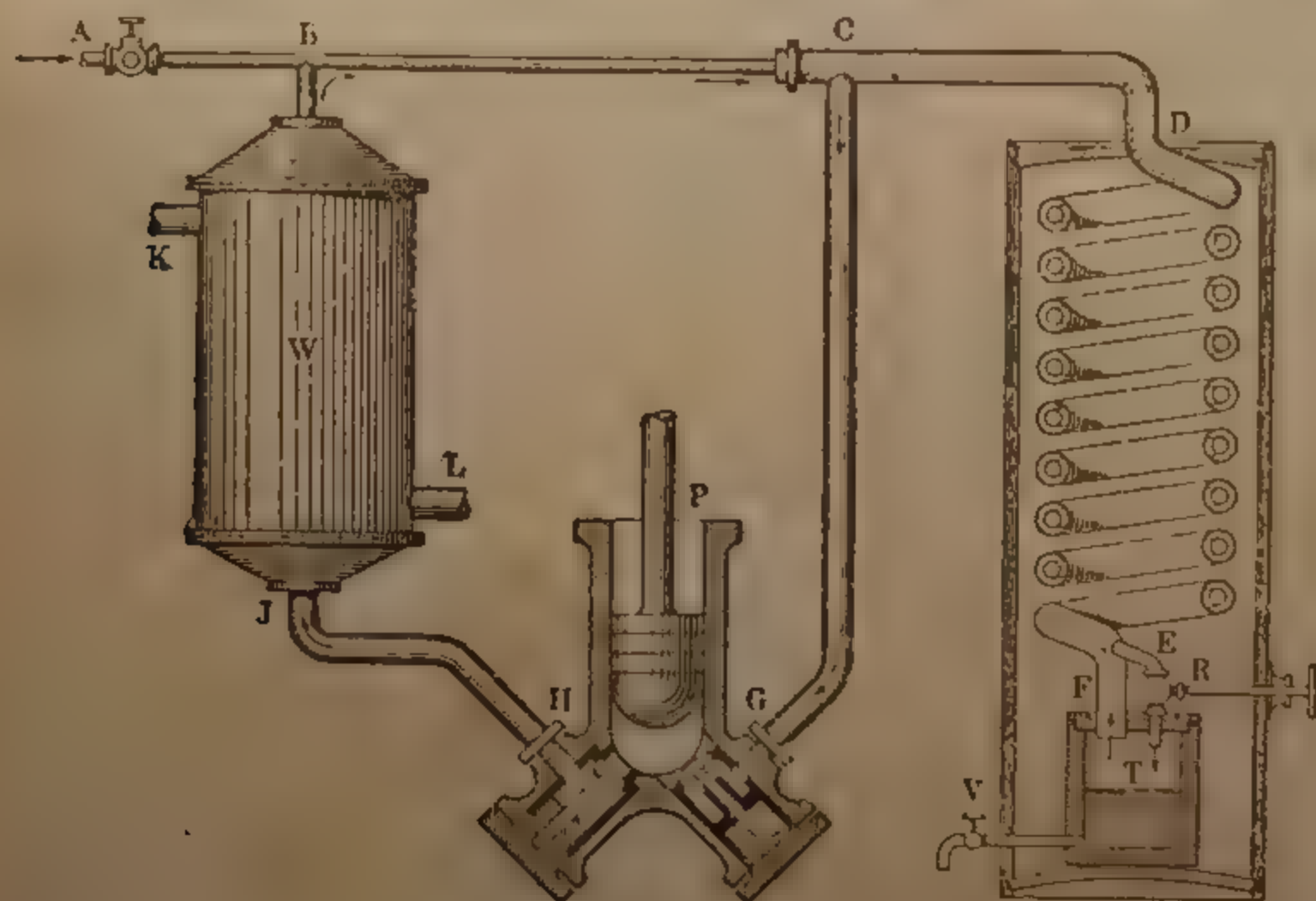



Fig. 93.

ratura prodotto da un'altra parte dell'aria compressa, che si lascia espandere. Come è ben noto i gas nell'espandersi assorbono calore, e così il Linde congegnando un apparecchio in cui l'aria fortemente compressa in tubi metallici è continuamente raffreddata da altra aria, che dopo, compressa si fa dilatare

in manicotti che circondano quei tubi, è riuscito a risolvere il problema di ridurre liquida l'aria, con spesa di sola forza motrice e di un raffreddamento dell'aria compressa, molto facile ad ottenere prima cogli ordinari mezzi refrigeranti, poi per mezzo della espansione di una parte di essa.

Ecco in breve il funzionamento dell'apparecchio rappresentato schematicamente nella figura 93. La pompa aspirante premente P aspira dalla valvola G l'aria proveniente dall'esterno per la valvola A, insieme a quella proveniente per il tubo CD dal recipiente T e la comprime per mezzo della valvola H a circa 50 atmosfere nel recipiente W — raffreddato da una corrente d'acqua, o meglio da un miscuglio di ghiaccio e sale — al quale cede il calore sviluppato per la compressione. Quest'aria passa per il tubo BC nell'interno del refrigerante DE ed entra per mezzo di una valvola R nel recipiente T dove si espande alquanto. Da questo è richiamata in parte per mezzo della pompa, ed in tale rarefrazione si raffredda e passando per la parte esterna del serpentino FD in senso inverso a quello percorso prima, raffredda ancor più l'aria contenuta nel tubo interno. Dopo un certo tempo di tale funzionamento (poichè ad ogni espansione la temperatura si abbassa notevolmente, e l'aria espansa raffreddata che percorre il serpentino in senso opposto all'aria che arriva, funziona da refrigerante per quest'ultima), la temperatura si abbassa notevolmente e giunge fino 189° sotto zero; mentre la pressione dell'aria nel condensatore W va aumentando fino a 200 atmosfere. A questo punto nell'espandersi una gran parte dell'aria si liquefà e si raccoglie nel recipiente T, donde può esser tratta per mezzo del rubinetto V.

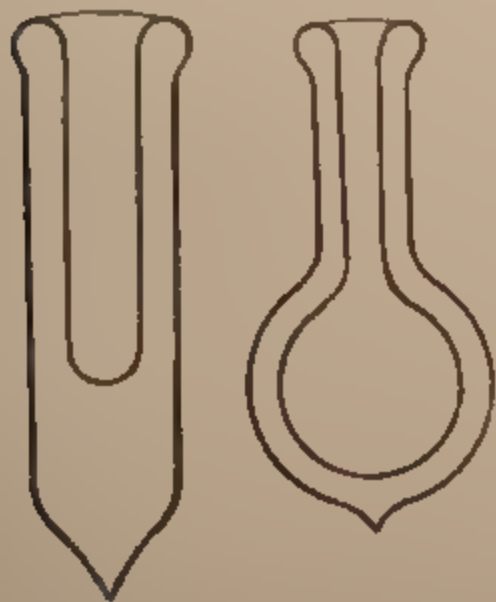



Fig. 94.

Regolando allora opportunamente la valvola di ammissione dell'aria esterna A, il funzionamento dell'apparecchio dà luogo ad una produzione continua di aria liquida.

L'aria liquida può conservarsi per qualche tempo in ordinarie bottiglie di vetro, purchè non chiuse — o meglio in bottiglie a doppia parete, in modo che tra le due pareti possa farsi il vuoto (fig. 94) — poichè per la grande differenza di temperatura fra l'aria liquida e l'ambiente essa resta separata dalle pareti da uno strato di gas (per il fenomeno detto *calefazione*) come avviene quando si getta una goccia d'acqua su una lastra metallica arroventata.

Applicazione dell'aria liquida. — L'aria liquida è molto mobile, di colore lievemente azzurrognolo, bolle a circa — 192° a 760^{mm} di pressione. Perciò costituisce un mezzo potentissimo per ottenere basse temperature.

Oltre a ciò poichè l'aria è un miscuglio e l'ossigeno si liquefà più facilmente dell'azoto, essa contiene molto più ossigeno dell'aria gassosa (50 %) e colla spontanea evaporazione (e meglio con distillazione frazionata che si compie in appositi apparecchi) tende continuamente ad arricchirsi di questo elemento, talchè può colla macchina Linde ottenersi ossigeno quasi puro (fino a 99 %), che è suscettibile di svariatissime applicazioni, come comburente, ossidante, negli esplosivi ecc. (Vedi Ossigeno.)

Il modo ora indicato per produrre ossigeno, è allo stato attuale il più economico fra tutti quelli finora ideati, potendosi avere nei grandi impianti l'ossigeno al prezzo di pochi centesimi al m. c. Ciò fa sperare in importantissime applicazioni industriali di questo gas alla metallurgica, per illuminazione ecc. Poichè nella produzione dell'ossigeno dall'aria liquida si separa l'azoto, anche questo è stato utilizzato per la fabbricazione di alcuni prodotti azotati (V. Calciocianammide) di grande importanza industriale.

89. **L'aria è un miscuglio.** — L'aria raccolta alla superficie del mare nell'interno dei continenti, come sulle montagne e alle maggiori altezze alle quali l'uomo si è potuto cogli aerostati innalzare, contiene sempre la stessa o quasi la stessa quantità di ossigeno e di azoto. Questa costanza potrebbe far supporre che essa fosse un com-

posto chimico dei due elementi. Ma se si unisce 1 volume di ossigeno con 4 volumi di azoto, si ottiene un misto gassoso identico all'aria, senza che avvenga nè dilatazione nè contrazione di volume, nè si svolga o si assorba calore, senza che insomma avvenga nessuno di quei fenomeni fisici, che accompagnano e caratterizzano la combinazione chimica. Le vere combinazioni non sono alterate dai solventi. Invece l'aria a contatto dell'acqua, scioglie più ossigeno che azoto (v. a pag. 42): e ciò che rimane è un misto che contiene più azoto dell'aria ordinaria; così pure nella liquefazione, si ottiene un misto assai più ricco di ossigeno, come ora dicemmo, fatto che prova, insieme con molti altri, che *l'aria è una mescolanza* dei gas sopra nominati, i quali conservano, appunto perchè non combinati, tutte le loro speciali proprietà fisiche.

90. **Argo ed altri gas inerti che trovansi nell'aria.** — Lord Rayleigh istituendo per vari anni ricerche di alta precisione sopra la densità dei gas, notò che l'azoto estratto dall'aria aveva una densità un poco maggiore dell'azoto

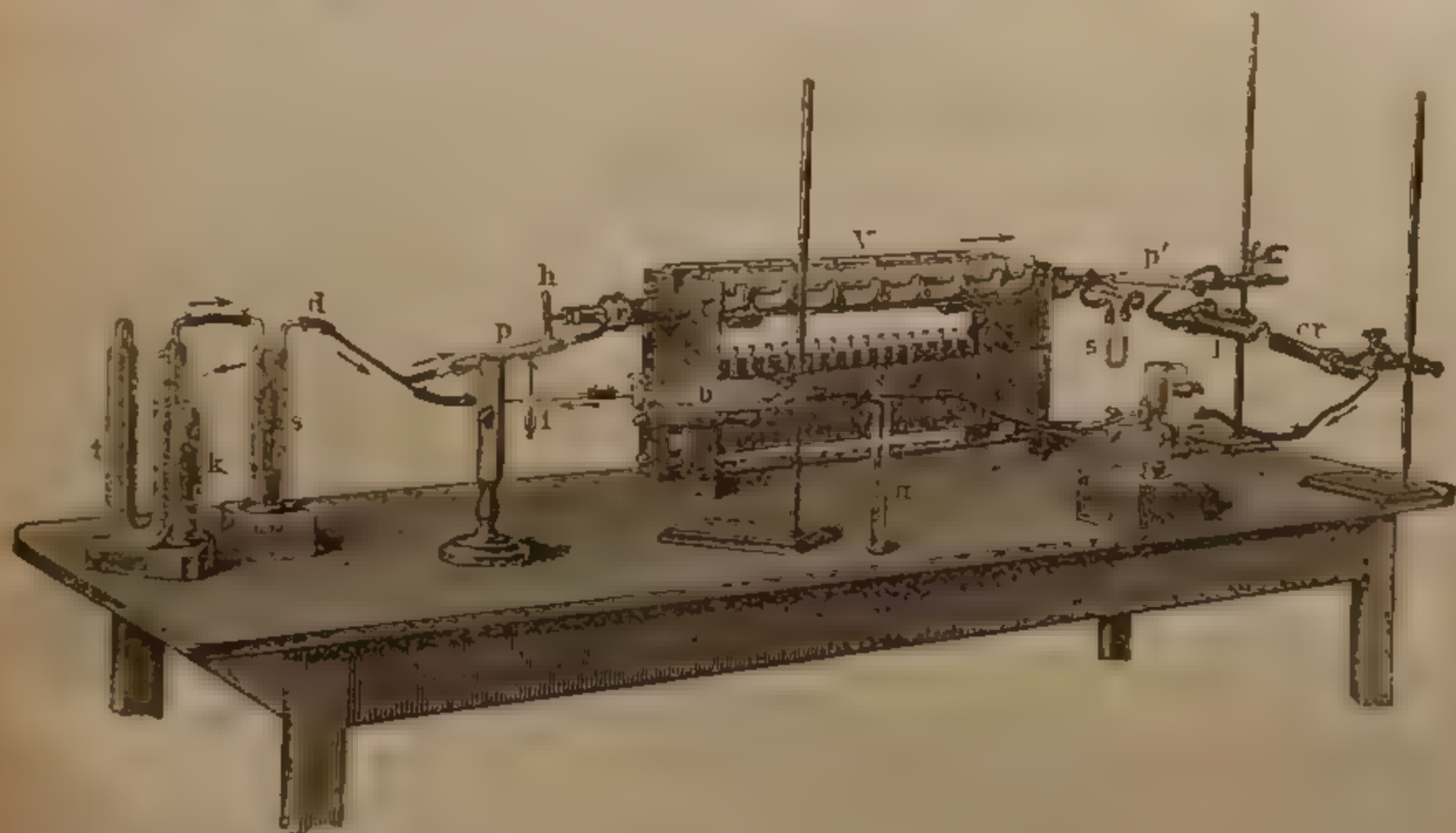



Fig. 95.

ottenuto da diversi suoi composti [1] (nitrito ammonico, urèa, biossido e protossido di azoto ecc.), e insieme col prof. Ramsay ammise che tale differenza dipendesse da un gas più pesante che accompagnava l'azoto nell'aria. Diverse prove condussero gli abili sperimentatori ad isolare il nuovo gas: ed il 31 gennaio 1895 Rayleigh e Ramsay poterono annunziare alla Società Reale delle scienze di Londra, che erano riusciti ad estrarre dall'aria atmosferica un *nuovo elemento chimico*; al quale avevano posto nome *argo* (αργος = inattivo) per indicare con questa voce di origine greca la straordinaria resistenza che oppone alla combinazione con qualunque altro elemento. Per la preparazione dell'argo si adotta il procedimento seguente: Tolto prima l'ossigeno, l'anidride carbonica e l'umidità dell'aria con i metodi che abbiamo indicati (v. pag. 158) a poco a poco viene poi assorbito tutto l'azoto atmosferico per mezzo del magnesio scaldato

(1) Un litro di azoto atmosferico pesa gr. 1,2572 mentre un litro di azoto chimicamente puro pesa gr. 1,2521.

al calor rosso, con cui forma azoturo di magnesio N_2Mg_3 e la densità del misto gassoso riesce proporzionalmente alla concentrazione dell'elemento più pesante; dalle determinazioni fatte resultò che l'*argo* possiede la densità di 20 circa rispetto all'idrogeno, e che l'azoto atmosferico ne contiene l'1 %.

L'apparecchio usato per la preparazione dell'argo, è rappresentato dalla figura 95. Esso è formato da una serie di recipienti uniti l'uno coll'altro in maniera che il gas introdotto in esso è costretto a circolare nel senso indicato dalle freccie, da un apposito apparecchio a caduta di mercurio *q*. In tutto l'apparecchio, dopo aver estratta l'aria, si introduce l'azoto atmosferico. Nel fornello a gas V è un tubo di ferro contenente il magnesio, che fissa l'azoto formando azoturo di magnesio; l'argo resta libero dopo molti passaggi del gas nel circolo degli apparecchi, viene continuamente purificato negli altri tubi contenenti adatte sostanze. È specialmente importante il tubo in ferro *l, cr* contenente nella prima parte *l* del litio, nella seconda *cr* del bicromato potassico.

Ci si accorge della purezza dell'argo preparato, dall'osservazione, fatta con uno strumento detto *spettroscopio*, della scintilla elettrica che si può fare scoccare fra due elettrodi di alluminio in *f*. (Vedi *Analisi spettroscopica*).

Dagli stessi autori fu anche preparato l'argo sottoponendo all'azione prolungata di scintille elettriche una miscela d'aria e di ossigeno contenuta in un tubo capovolto sopra una soluzione di potassa caustica. L'ossigeno si combina coll'azoto formando dei composti acidi che vengono assorbiti dalla potassa, e togliendo poi col rame arroventato o con altri mezzi più adatti l'eccesso di ossigeno, può aversi l'argo assai puro.

Per diffusione si può concentrare (ma non avere del tutto privo di ossigeno e azoto) l'*argo*, che attraversa le pareti porose con maggior difficoltà degli altri due gas. L'*argo* è più solubile nell'acqua dell'azoto, e dal misto gassoso svolto dall'acqua col calore, si ottiene — toltone l'ossigeno — un gas con densità più alta dell'azoto atmosferico.

William Crookes ha studiato lo spettro dell'*argo*. L'identità delle linee spettrali principali (v. *Tavola degli spettri*), l'eguaglianza di solubilità e di densità (20 circa per $O_2 = 32$), provano l'identità dell'*argo* ottenuto con i differenti procedimenti sopra indicati. Tuttavia Lord Rayleigh ed il prof. Ramsay, con una prudenza degna di elogio, non esclusero che, invece di un solo elemento nuovo, l'*argo* fosse una mescolanza; ma colla liquefazione e la solidificazione conseguita da C. Olczewsky è stato ottenuto un punto di fusione definito (— 189,6), un punto di ebollizione (— 186,9° a m.m. 79,5), una temperatura critica (— 121°) e una pressione critica ($50^{atm},6$) definite; infine comprimendo il gas in presenza del suo liquido, la pressione rimane costante fino alla sua totale condensazione; laonde è ormai ben provato che si ha che fare con un elemento. A questo fu assegnato il simbolo Ar ed il peso molecolare = 39,88; essendo la sua molecola formata da un solo atomo — come si prova con metodi fisici — il suo peso atomico sarebbe pure = 39.88.

L'*argo* solidificato a — 201°, si presenta come materia cristallina somigliante al ghiaccio; abbassando ancora la temperatura diviene bianco ed opaco. La sua notevole inerzia per ora non è stata in alcun modo vinta: ossia non si è potuto finora ottenere nessun composto di questo elemento.

Elio. — Questo gas di cui era già accertata la presenza nella fotosfera solare (come diremo nel parlare dell'analisi spettroscopica), è stato di recente ottenuto da alcuni minerali, tra cui principalmente la *cleveite*, e trovato anche in minima quantità nell'aria. Scaldando la cleveite con bicromato potassico se ne possono ottenere discrete quantità. Venne poi trovato insieme all'argo in altri minerali, specialmente di uranio, ed in alcune sorgenti minerali; forma circa l'1 % dei gas emanati dai soffioni boraciferi di Toscana e trovasi in quantità minima anche nell'atmosfera. La sua densità è solamente doppia di quella dell'idrogeno, e la sua molecola è pure formata da un solo atomo. Olczewky non era riuscito a liquefarlo ad una temperatura di — 264° ad una pressione di 2 atmosfere, e neppure vi riuscirono Ramsay e Travers impiegando grandi quantità di idrogeno liquido; fu poi liquefatto raffreddandolo con idrogeno solido sotto a — 269° C. Non si conoscono composti ben definiti di questo elemento, essendo la cleveite di troppo complessa costituzione per de-

darne il comportamento chimico di [illegible] circa la sua densità, il peso atomico [illegible] 4. Mediante [illegible] si è giunti alla temperatura di [illegible] temperatura [illegible]

Neo, Cripto e Xeno. — Dalla distillazione frazionata [illegible], Ramsay e Rayleigh e specialmente questi ultimi ottennero tre nuovi gas, che si ha ragione di credere elementari. Questi sono contraddistinti da caratteristici spettri, ed hanno rispettivamente la densità relativa all'idrogeno

Neo	10,1
Cripto	41,46
Xeno	65,1

I loro pesi molecolari sono perciò rispettivamente uguali a 20,2; 82,92 e 130,2 Anch'essi hanno la molecola monoatomica, perciò questi numeri rappresentano anche il peso atomico.

Nito. — Altro gas inerte ottenuto più di recente dalla emanazione del radio è il *nito*, cui va attribuito il peso atomico 222,4. Di esso diremo a proposito degli elementi radioattivi. (V. Radio.)

Nell'aria adunque si trovano diversi gas che per la loro proprietà di non prender parte agli ordinari fenomeni di combustione e combinazione erano stati confusi coll'azoto.

Questi elementi si trovano nell'atmosfera in quantità estremamente piccola; 1 p. in peso di cripto in circa 7 milioni di p. d'aria ed 1 di xeno in circa 40 milioni.

Per la loro difficoltà a combinarsi con altri elementi, questi gas furono anche detti *gas nobili* (*edelgase*), per raffrontarli in certo modo coi metalli nobili, che difficilmente combinansi cogli altri elementi chimici.

È questo un argomento di studio aperto ai chimici moderni, e quindi noi non possiamo darne più di questo breve cenno, terminando col riportarne i pesi atomici, e le costanti fisiche quali risultano dalle più recenti determinazioni, in ordine progressivo:

	Elio He	Neo Ne	Argo Ar	Cripto Kr	Xeno Xe	Nito Nt
Densità.	1,98	10,1	19,94	41,45	65,1	111,2
Peso atomico	3,99	20,2	39,88	82,9	130,2	222,4
Punto d. eboll.ne a 760 m.m.	— 269°	—	— 186°,1	— 151°,7	— 109°,1	—65°
Punto di fusione	—	—	— 187,9	— 169°	— 140°	—

VIII. — I composti dell'azoto.

L'azoto forma coll'ossigeno molte combinazioni. Convien che prendiamo a studiare questi composti, perchè l'azoto presenta varie modalità di combinazione chimica, che ci serviranno ad illustrare sempre meglio il concetto della *valenza*. La serie dei composti dell'azoto coll'ossigeno è stata da noi esposta altre volte (pag. 36 e 47).

Per studiare più da vicino questi composti muoviamo dal composto dell'azoto più importante e più anticamente conosciuto, dal quale sono stati poi ottenuti gli altri.

91. **Acido nitrico** = HNO_3. — L'acido nitrico è sostanza nota fino da tempo remotissimo: Geber nel IX secolo lo rammentò per la prima volta; Raimondo Lullo nel XIII lo chiamò per primo *acqua forte*,

Cavendish (1781) e Gay-Lussac (1816) ne stabilirono la vera natura chimica e la precisa composizione. Esiste questo corpo in natura combinato coi metalli a formare sali, di cui il più importante è il *salnitro*

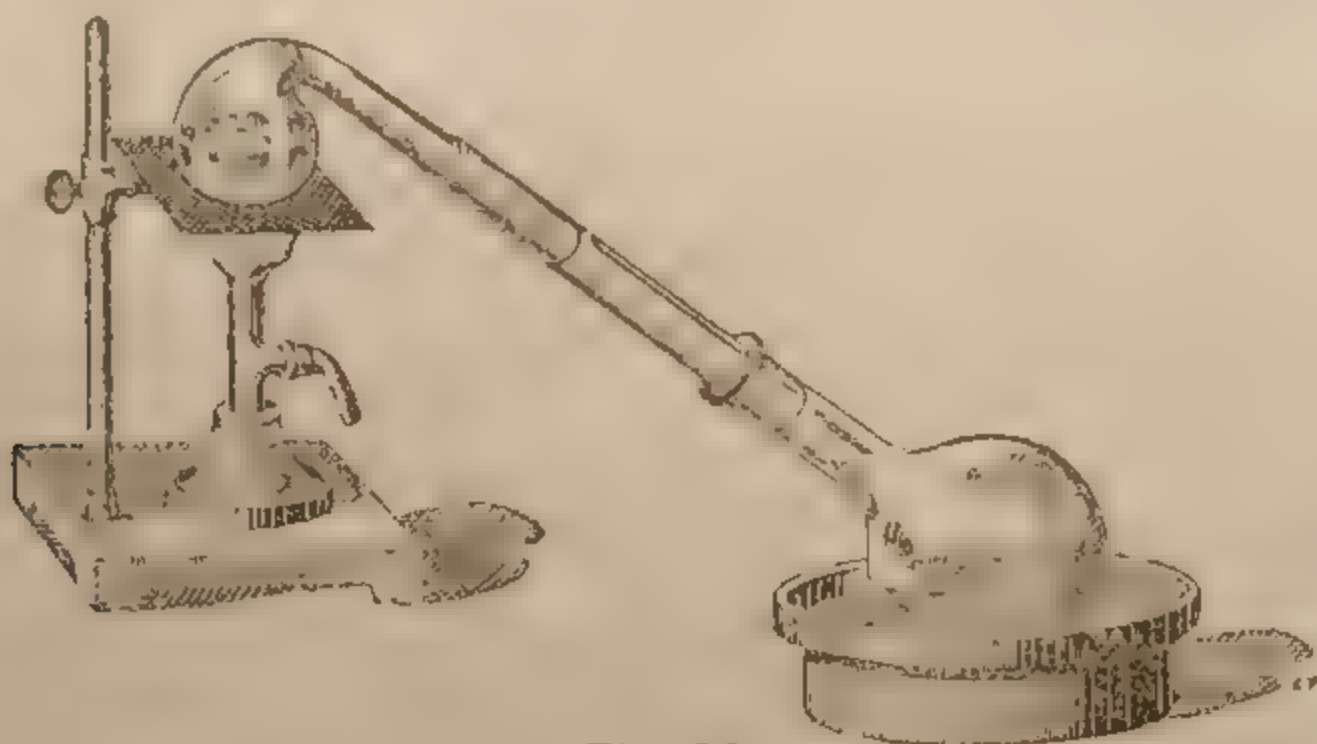



Fig. 96.

o *nitro*, dal quale primieramente si ottenne; onde fu detto anticamente *spirito di nitro*.

Si prepara l'acido nitrico scaldando nitrato sodico con acido solforico in storte di vetro, o in recipienti di ghisa, secondo che si opera in piccolo o in grande. L'apparecchio che si adopera nei laboratori è tutto di vetro, senza giunture metalliche nè di guttaperca, e può essere più o meno simile a quello rappresentato nella figura 96.

L'acido nitrico presto distilla. La reazione, con pesi equimolecolari, è la seguente:

$$H_2SO_4 + NaNO_3 = NaHSO_4 + HNO_3$$

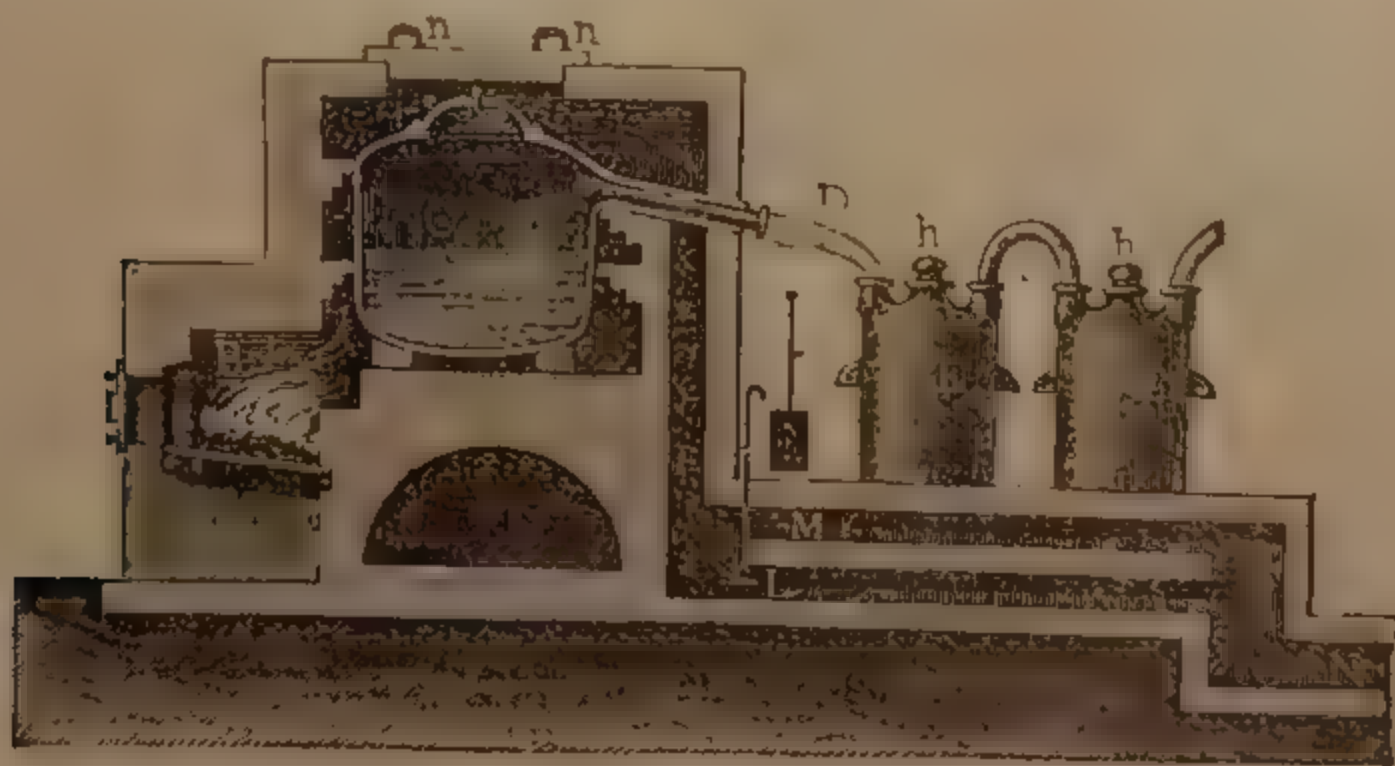
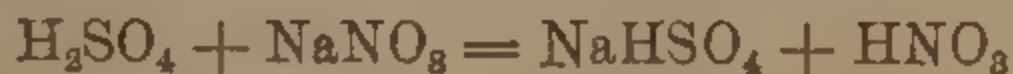
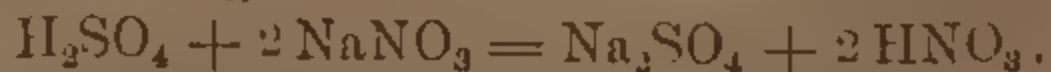



Fig. 97.

oppure, adoperando 2 grammi-molecole di nitrato sodico:

$$H_2SO_4 + 2\,NaNO_3 = Na_2SO_4 + 2\,HNO_3 .$$

In questo secondo caso bisogna scaldare molto forte; sicchè una parte dell'acido nitrico si scompone, e l'acido nitrico che si ottiene resta colorato in rossastro (acido nitrico fumante) per ossidi di azoto che vi si disciolgono. Eseguendo però la distillazione nel vuoto tale de-

composizione è molto limitata, e l'acido ottenuto è quasi esente da vapori nitrosi.

Nell'industria si adopera un apparecchio come quello rappresentato dalla figura 97. Nella storta di ghisa C reagiscono l'acido solforico e il nitrato di sodio, pel riscaldamento prodotto dal sottoposto focolare B; l'acido nitrico che si produce distilla e va a condensarsi nelle grandi boccie (*bonbonnes*) di terra refrattaria E, E' contenenti un poco di acqua. Speciali dispositivi permettono di ridurre al minimo la decomposizione dell'acido per effetto del calore.

Fig. 98.

Facendo scoccare scintille elettriche in un misto di azoto ed ossigeno gassosi ed umidi, contenuto in un tubo piegato e capovolto su due vaschette contenenti del mercurio (vedi figura 98) posto a contatto coi poli di una macchina elettrica o di un rocchetto di induzione, si può pure ottenere la sintesi dell'acido nitrico, come mostrò Cavendish (1784).

Recentemente, applicando l'arco elettrico di grande potenza, Birkeland e Eyde, Pauling, Schöner ed Hesseberger riuscirono con

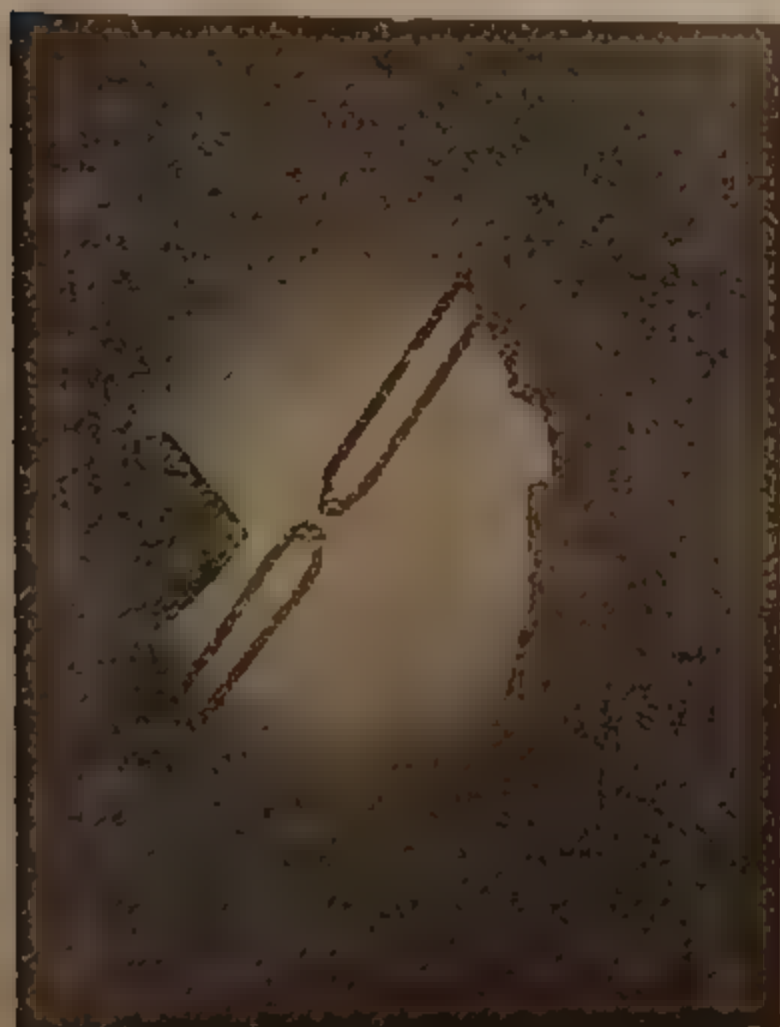



Fig. 99.

Fig. 100.

diversi ingegnosi apparecchi a produrre sinteticamente l'acido nitrico a prezzo uguale a quello ottenuto dal nitrato. In tali apparecchi l'aria attraversa un potente arco elettrico allungato o deformato (*fiamma elettrica*) che determina la combinazione dell'ossigeno coll'azoto, in modo che si forma ossido nitrico (NO). Questo, raffreddandosi nelle *torri di ossidazione*, si combina ad altro ossigeno formando biossido

d'azoto NO_2. Facendo ora arrivare il gas in altre torri (*torri di assorbimento*), in cui cade dall'alto una pioggia d'acqua, il biossido di azoto forma (come meglio vedremo in seguito) acido nitrico.

Nei forni Birkeland-Eyde la fiamma ha la forma discoide (fig. 99) ed occupa la parte centrale del forno che è rappresentato all'esterno dalla figura 100 e nel suo interno dalla sezione (fig. 101).

L'aria entra nel forno da A e si scalda di mano in mano che si avvicina per la via segnata dalle freccie alla parte centrale dove è l'arco elettrico discoide influenzato dai potenti poli (PP) di un enorme magnete.

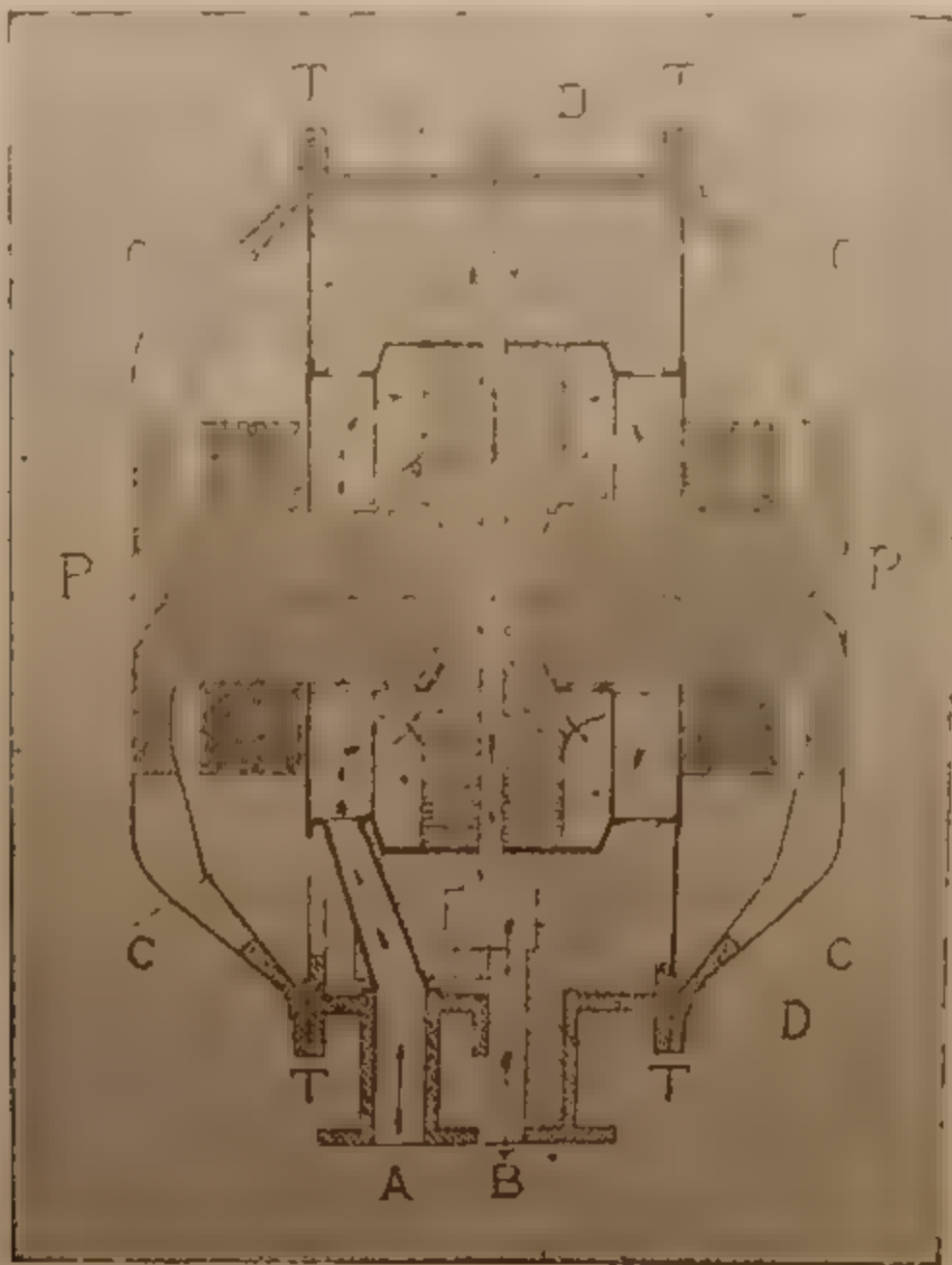



Fig. 101.

Giunge poi nella parte centrale, riempita dalla *fiamma elettrica* prima descritta, alla temperatura di circa 3000°, dove si forma l'ossido d'azoto che si raffredda nei canali DD fino a circa 1200° (riscaldando in contro-corrente l'aria che arriva) ed esce poi dal forno per tubo B.

Con questo mezzo però solo circa il 3 per cento della energia elettrica viene utilizzata a formare ossidi d'azoto, il resto va perduto specialmente sotto forma di calore e l'utilizzazione almeno parziale di questo calore e la successiva formazione dell'acido nitrico hanno costituito problemi industriali della massima importanza, che solo ora cominciano ad avviarsi ad una soddisfacente soluzione.

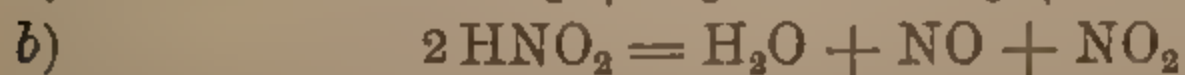
I gas uscenti dai forni si raffreddano passando nell'interno di caldaie tubolari; con tubi foderati di alluminio (metallo non attaccato dagli ossidi di azoto), e contemporaneamente mettono in pressione le caldaie stesse di cui la forza viene utilizzata pel macchi-

nario. Il calore dei gaz utilizzati nelle caldaie viene ancora impiegato per concentrare l'acido nitrico formato e finalmente, quando sono freddati a circa 50°, sono immessi in grandi torri di ossidazione e poi in altre torri più piccole e disposte in serie dette torri d'assorbimento (fig. 102) in cui con l'acqua gli ossidi d'azoto formano acido nitrico, che si raccoglie nei grandi recipienti di *grès* situati a basso delle torri.

Fig. 102.

Le reazioni che avvengono in queste torri possono così riassumersi:

a) $$2\,NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

b) $$2\,HNO_2 = H_2O + NO + NO_2$$

e siccome NO si converte all'aria in NO_2, in definitiva si ottiene solo acido nitrico.

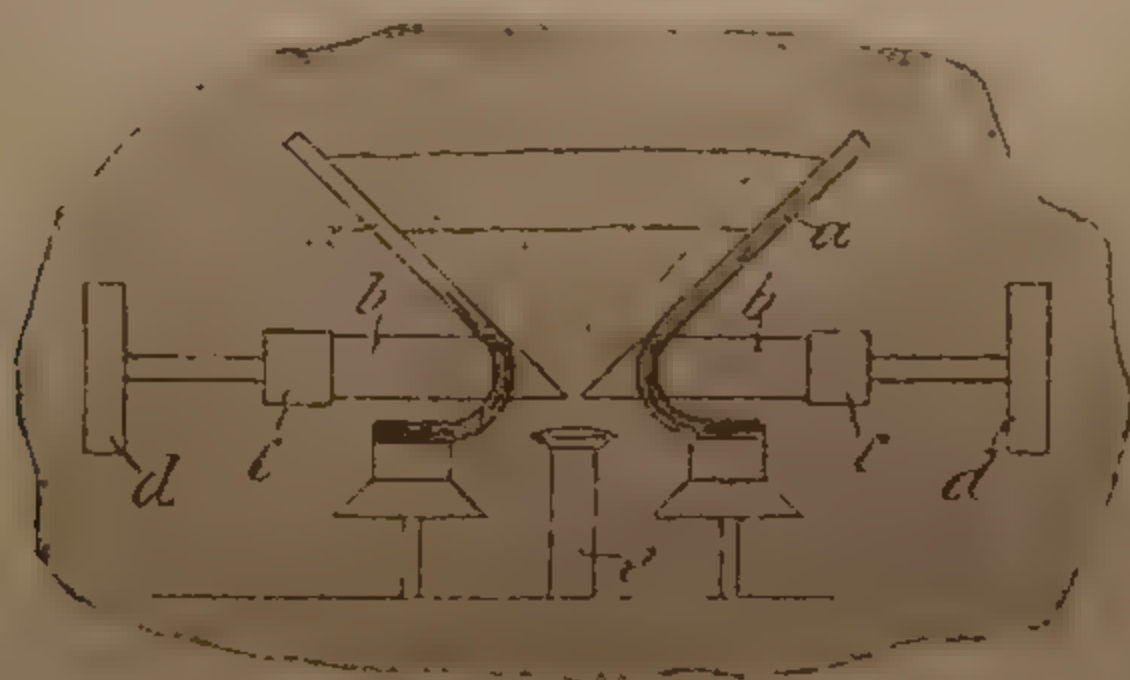



Fig. 103.

I pochi ossidi di azoto non assorbiti vengono mandati sopra soluzioni alcaline (soda o potassa) con cui formano i rispettivi nitriti, utilizzati specialmente per la fabbricazione di alcuni colori d'anilina.

Nel forno Pauling la *fiamma elettrica* è a forma di ventaglio (fig. 103) e scocca fra due *elettrodi a corna a a* di cui la distanza è

regolabile con appositi congegni (*d d*). L'aria è soffiata sotto la fiamma elettrica del tubo *e*.

Il forno Schoner ed Esseberger ha forma di una alta colonna (tubulare) (fig. 104), o l'arco elettrico allungato da una corrente vorticosa dell'aria ascendente, occupa la parte centrale del tubo.

Nei forni elettrici si forma sempre *ossido nitrico* (NO) che viene poi ossidato e utilizzato come fu detto sopra.

Con nuovissimi processi industriali (Ostwald) si ottiene anche l'acido nitrico per ossidazione dell'ammoniaca (v. questa a pag. 179).

L'acido nitrico formasi inoltre nel terreno, per azione di alcuni batteri che ossidano l'ammoniaca prodotta dalla scomposizione delle sostanze organiche azotate, ed in tal caso si combina colle basi che nel terreno si trovano (potassa, calce e soda), formando i rispettivi nitrati.

Fig. 104.

L'acido nitrico puro è un liquido senza colore; la sua densità è 1,52. Manda fumi all'aria, alla luce solare ingiallisce; congela a — 40°, incomincia a bollire a 86°. Quando l'acido della densità di 1,52 si porta all'ebollizione, la temperatura da 86° sale a poco a poco fino a 120°,5; perchè l'acido si scompone in parte, secondo l'equazione:

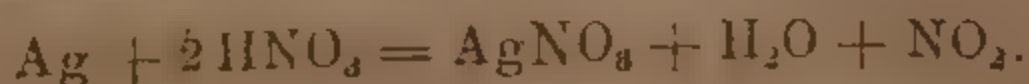
$$4\,HNO_3 = 4\,NO_2 + 2\,H_2O + O_2$$

e l'acqua che si forma rimane unita con l'acido non decomposto.

Si ottiene in tal caso (come pure partendo da soluzioni diluite di HNO_3 e distillando ripetutamente) dell'acido contenente il 68 % di HNO_3 e 32 % di H_2O, che ha la densità di 1,42 e bolle alla temperatura costante di 120°,5, e corrisponde a circa 2 molecole di HNO_3 e 3 molecole di H_2O. Variando la pressione questo rapporto però non resta costante, ciò che prova (come dicemmo anche per l'acido cloridrico a pag. 74) che non trattasi di un vero idrato.

L'acido nitrico concentrato è un energico ossidante: ossida metalli e metalloidi; solo l'oro, il platino e pochi altri elementi chimici resistono all'azione di questo acido. I metalli sono per la maggior parte attaccati dall'acido nitrico con formazione dei rispettivi nitrati; non si svolge però quasi mai idrogeno, perchè questo elemento appena reso libero, riduce l'acido nitrico, in modo che si svolgono ossidi di azoto o si forma idrossilammina o ammoniaca.

Così coll'argento si ha prevalentemente la reazione

$$Ag + 2\,HNO_3 = AgNO_3 + H_2O + NO_2.$$

Invece col mercurio e colla maggior parte dei metalli forma un nitrato, e insieme ossido d'azoto (NO):

$$8\,HNO_3 + 3\,Hg = \underset{\text{nitrato mercurico}}{3\,Hg(NO_3)_2} + 4\,H_2O + \underset{\text{ossido nitrico}}{2\,NO}.$$

Collo zinco prevale la reazione:

$$4\,Zn + 10\,HNO_3 = \underset{\text{nitrato di zinco}}{4\,Zn\,(NO_3)_2} + 3H_2O + \underset{\text{nitrato d'ammonio}}{NH_4\,.\,NO_3}.$$

(Per la reazione che si ha collo stagno, vedasi in seguito *idrossilammina*).

L'acido nitrico reagisce con gli ossidi e con gli idrati, formando sali che diconsi ***nitrati***:

a) $2\,HNO_3 + K_2O = 2\,KNO_3 + H_2O$
b) $HNO_3 + KOH = KNO_3 + H_2O$.

Come si vede dalla sua formola, l'acido nitrico è monobasico, e forma quindi una sola serie di sali. In soluzione acquosa è fortemente dissociato ($H^{\cdot} \ldots NO'_3$). I nitrati sono per la maggior parte solubili.

I metalloidi ossidati dall'acido nitrico concentrato si convertono nei rispettivi ossiacidi: così lo zolfo forma acido solforico: $2\,HNO_3 + S = H_2SO_4 + 2\,NO$; il fosforo, acido fosforico, ecc.; un pezzetto di carbone acceso arde vivacemente nell'acido nitrico concentrato, producendo anidride carbonica, ecc.

Acido pernitrico HNO_4. Si ottiene per azione dell'acqua ossigenata sull'acido nitroso $HNO_2 + 2\,H_2O_2 = HNO_4 + 2\,H_2O$. È energico ossidante — libera il bromo dai bromuri alcalini — instabilissimo, è noto solo in soluzione diluita.

Usi e produzione. — Impiegasi l'acido nitrico nelle fabbriche di acido solforico, in quelle di nitroglicerina, dinamite ed altri esplosivi, serve in tintoria direttamente e per i sali che con esso si preparano, per i colori d'anilina, per la seta artificiale, ecc. Si impiega pure per fare incisioni sul rame che vengono dette appunto *incisioni all'acqua forte*. Queste vengono eseguite tracciando il disegno con una punta sopra una lastra di rame difesa da una vernice a base di cera; ponendo la lastra a contatto coll'acido nitrico, viene erosa la superficie del rame solo nei punti, corrispondenti al disegno, in cui fu tolta la vernice. Pulita poi la lastra si fa entrare nelle incavature delle linee incise un inchiostro molto denso, e si pulisce di nuovo la superficie liscia. Allora comprimendovi fortemente sopra della carta non troppo rigida, un po' dell'inchiostro aderisce a quest'ultima, in modo che su di essa rimangono riprodotte tutte le linee dell'incisione con notevole effetto artistico.

La produzione dell'acido nitrico è andata sempre aumentando in questi ultimi anni per il consumo che se ne fa per le polveri senza fumo; nel 1901 la sola Germania ne produsse oltre 70000 tonn. e l'Italia circa 2000 tonn. Nel 1915 si produssero in Italia 15805 tonn. di questo acido. Durante la guerra la produzione di questo acido salì in Italia da 15250 q.li al mese a 71500, di cui 42000 erano consumati per fabbricare esplosivi. In Germania si producevano prima della guerra 110000 t. di acido nitrico nel 1916 se ne produssero 540000 t. e tutto con nuovi procedimenti, cioè per sintesi diretta e per ossidazione dell'ammoniaca (v. oltre). Nel 1908 la produzione negli S. U. d'America fu di 50000 t. Il suo prezzo era di circa L. 30 al quintale se grezzo a 36° B.é, e di L. 45 se puro a 43° B.é. L'acido nitrico fumante costava oltre L. 100 al quintale.

Il **nitrato sodico** $= NaNO_3$, conosciuto sotto il nome di nitro del Cile o nitro cubico, si trova sul terreno delle grandi pianure del Perù e del Cile. Cristallizza in romboedri ottusi, ed è solubilissimo nell'acqua. Diremo a suo luogo (sali sodici) più ampiamente di questo importante composto.

Il **nitrato potassico** = KNO_3 si forma naturalmente in alcune località; viene inoltre artificialmente fabbricato su larga scala, per [illegible] ai quali serve, ed è noto sotto il nome di *salnitro* o *nitro*. Si scioglie facilmente nell'acqua, specialmente a elevata temperatura.

Il **nitrato di calcio** = $Ca(NO_3)_2$, si forma in quasi tutti i luoghi dove si trovano sostanze organiche in putrefazione, insieme con materiali calcari. Si trova quindi insieme al salnitro in efflorescenze nelle stalle, sui muri di [illegible] ecc. È deliquescente e solubile anche in alcool. Si prepara sinteticamente in Norvegia il nitrato basico $CaNO_3(OH)$, che non è deliquescente, per usi agricoli.

Molti nitrati riscaldati fondono facilmente; a forte calore si scompongono, lasciando per lo più come residuo un ossido.

I nitrati alcalini si scompongono solo parzialmente, formando un composto meno ossigenato, che si chiama *nitrito*:

$$2\,KNO_3 = \underset{\text{nitrito potassico}}{2\,KNO_2} + O_2 .$$

I nitrati misti con sostanze facilmente combustibili producono combustione ed esplosione. L'acido solforico scompone i nitrati, mettendo in libertà acido nitrico, secondo la reazione che abbiamo data sopra.

92. **Acqua regia.** — Mescolando acido cloridrico e nitrico nelle proporzioni di circa 3 volumi di acido cloridrico e un volume di acido nitrico, si forma un liquido fumante che svolge vapori rossi, ed agisce come acido anche più energicamente dell'acido nitrico: difatti scioglie tutti i metalli, compreso l'oro e il platino onde vien chiamato *acqua regia*. La reazione principale, o meglio finale che si effettua fra i due acidi è la seguente:

$$HNO_3 + 3\,HCl = \underset{\text{cloruro di nitrosile}}{(NO)Cl} + Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Perciò, il potere dissolvente dell'acqua regia dipende dal suo contenuto in cloro, e dal *cloruro di nitrosile* (NOCl) sostanza gassosa, che si scompone facilmente producendo ossido nitrico e cloro.

Se i vapori rossi che si svolgono dall'acqua regia riscaldata, si fanno passare per un tubo ad U circondato di neve e sale, si condensa il cloruro di nitrosile in un liquido rosso-bruno che bolle a + 2°.

93. **Anidride nitrica** = N_2O_5. — Si ottiene dall'acido nitrico per trattamento con anidride fosforica, sostanza avidissima di acqua:

$$2\,HNO_3 - H_2O = N_2O_5 .$$

Ponendo in una storta acido nitrico puro con anidride fosforica e distillando dopo qualche tempo, passa un liquido mobile volatile, che tosto si solidifica e forma una massa bianca cristallina. Questa è l'anidride nitrica, cristallizzata in prismi senza colore, che fondono a 27°. Si scompone facilmente anche con detonazione e non può perciò essere conservata, nemmeno in tubi chiusi.

Per l'azione dell'acqua si converte in acido nitrico:

$$N_2O_5 + H_2O = 2\,HNO_3 .$$

La sua composizione, quale è espressa dalla formula N_2O_5, si deduce dall'azoto che si ottiene scaldandola con polvere di rame.

94. Acido nitroso = HNO_2. — Non è ben conosciuto allo stato libero, potendosi solo avere in soluzione diluita a bassa temperatura. Sono però noti i suoi sali, i *nitriti*, che abbiamo detto prodursi per calcinazione (pag. 172) ossia per forte riscaldamento dei nitrati alcalini. I nitriti sono sali non molto stabili, che alla temperatura ordinaria hanno tendenza a diventare nitrati. Essi possono agire come ossidanti o come riducenti: così riducono i sali di mercurio e di oro; e al contrario ossidano scolorandoli i colori vegetali, e convertono i sali ferrosi in ferrici. Trattati con acido solforico svolgono immediatamente vapori rossi ($NO + NO_2$) e si distinguono così dai nitrati.

Anidride nitrosa = N_2O_3. — Costituisce l'anidride dell'acido nitroso; è un liquido azzurro, instabilissimo, che si forma dalla unione a bassa temperatura (− 21°) di due ossidi di azoto, di cui ora parleremo:

$$\underset{\text{Ipoazotide}}{N_2O_4} + \underset{\text{ossido nitrico}}{2\,NO} = 2\,N_2O_3 .$$

Allo stato di vapore si dissocia nei suoi componenti.

L'acqua prima forma acido nitroso ($N_2O_3 + H_2O = 2\,HNO_2$), ma questo acido essendo instabile si scompone in acido nitrico e ossido nitrico:

$$3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O.$$

Allo stato solido può ottenersi facendo scoccare l'arco elettrico nell'aria liquida (Helbig, 1903); è debolmente azzurra, a — 111° fonde in un liquido azzurro cupo.

95. Biossido d'azoto = NO_2 **o Anidride nitroso nitrica o Ipoazotide** = N_2O_4. — Si prepara da vari nitrati di metalli pesanti scomponendoli con la calcinazione; ad es. dal nitrato di piombo secondo la equazione:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + O + 2\,NO_2 .$$

Si ottengono vapori rossi, pesanti, soffocanti, che possono condensarsi vicino a 0° in un liquido giallo, che a 20° è rosso bruno e a 26° bolle, convertendosi nuovamente in vapori rossi; ma a circa — 20° si rapprende in massa solida bianca, fusibile a — 12°. Si produce questo composto con grande facilità per l'azione dell'ossigeno sull'ossido nitrico e sulla anidride nitrosa, e si ottiene quindi con prodotto finale nell'azione dell'acido nitrico sui metalli in presenza d'aria. L'ipoazotide anche in piccola quantità ha un odore penetrante speciale, e colora prontamente la pelle in giallo.

Questo composto reagendo coll'acqua dà origine ad acido nitroso e nitrico, onde viene detta *anidride nitroso nitrica*:

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$

e colle basi forma insieme nitrati e nitriti:

$$N_2O_4 + 2\,KOH = KNO_3 + KNO_3 + H_2O.$$

Il biossido di azoto, o ipoazotide, consta della riunione di 2 volumi di ossigeno con un volume di azoto, che combinati dànno luogo a 2 volumi del

composto di cui si parla. Determinando per esempio la densità dell'ipoazotide a temperatura poco superiore a quella della sua ebollizione (26°), si trova che questa è in rapporto all'idrogeno = 39. Ma la sua composizione centesimale è: 30,5 % di azoto e 69,5 % di ossigeno. Ora colle regole già date per calcolare la formola dei composti, si deduce [1] che questa deve essere o NO_2 ovvero N_2O_4; ma la densità corrispondente alla prima formola sarebbe = 23, quella corrispondente alla seconda = 46. Ciò significa che l'ipoazotide a quella temperatura è in parte formata da molecole N_2O_4, in parte da molecole NO_2: tanto è vero che aumentando la temperatura essa aumenta di volume molto più di quello che vorrebbe la legge di Gay Lussac ($V_t = V_0 (1 + 0,00367\,t)$) e a 140° la sua densità diviene = 23 e resta poi costante. Evidentemente si tratta di una dissociazione di molecole N_2O_4 in $2\,NO_2$:

$$\underset{1\text{ vol.}}{N_2O_4} \rightleftarrows \underset{2\text{ vol.}}{2\,NO_2}.$$

Si deduce quindi che il biossido di azoto quando si scalda, raddoppiando il numero delle molecole, raddoppia pure di volume.

96. **Ossido nitrico** = NO. — Si ottiene dall'azione dell'acido nitrico su molti metalli fuori del contatto dell'aria, come già dicemmo. Così per azione dell'acido nitrico (dens. = 1,4) sul rame, giusta la reazione:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

È un gas scolorito, che a contatto dell'aria si scolora in rossastro, dando origine a biossido d'azoto (ipoazotide):

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2.$$

È poco solubile nell'acqua. Favorisce la combustione di molte sostanze (fosforo, solfuro di carbonio). Col cloro forma il *cloruro di nitrosile* NOCl; coi sali ferrosi si combina formando composti bruni, che a caldo svolgono di nuovo ossido nitrico. (Di questa reazione si trae profitto per riconoscere i nitrati, che trattati con H_2SO_4 concentrato in presenza di sali ferrosi dànno una colorazione bruna e poi svolgono NO.)

La composizione centesimale dell'ossido nitrico è 53,26 % di ossigeno e 46,74 % di azoto; ossia contiene 16 p. di O per 14 p. di N. La sua densità è = 1,039; la sua formola è quindi NO. Bolle a — 153°,6.

Se si fa arrivare in una campanella contenente 2 volumi di ossido nitrico, 1 volume di ossigeno, si forma *biossido d'azoto* colorato in rosso che sciogliesi in acqua impartendole reazione acida.

97. **Ossido nitroso** = N_2O. — È un gas senza colore, privo di odore, che si ottiene riscaldando nitrato ammonico in una storta di vetro, come mostra la figura 105.

$$NH_4NO_3 = 2\,H_2O + N_2O.$$

L'ossido nitroso liquefà a 36 atmosfere a 0°; si scioglie alquanto nell'acqua fredda (3 volumi di H_2O sciolgono 1,3 di N_2O). A — 89° si condensa in un liquido anche alla pressione ordinaria: a — 102°

---

[1] poichè $\frac{30,5}{14} : \frac{69,5}{16} = 1 : 2.$

è cristallino, bianco, nevoso. Allo stato di gas la sua densità riferita all'aria è = 1,53, alimenta la combustione quasi come l'ossigeno, respirato produce sensazione piacevole e una leggiera ebbrezza che gli valse il nome di *gas esilarante*. La sua composizione si determina come quella dell'ossido nitrico; coll'idrogeno esplode formando acqua

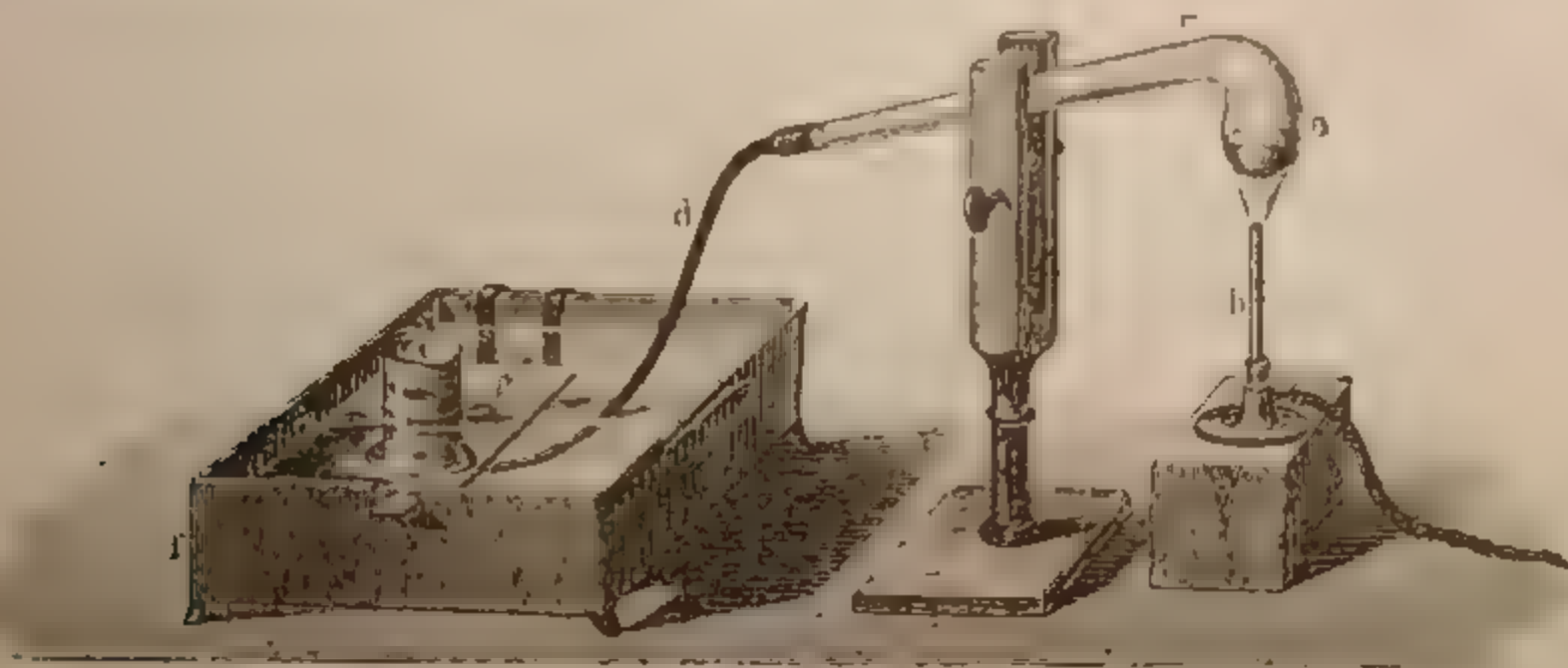



Fig. 105.

e azoto. Consta di 2 volumi di azoto e 1 volume di ossigeno, combinati con contrazione, conforme alla legge di Gay-Lussac.

Acido iponitroso. $H_2N_2O_2 = (HNO)_2$. — È l'acido corrispondente all'ossido nitroso, poichè scaldato si decompone in acqua ed ossido nitroso, senza che la reazione sia reversibile:

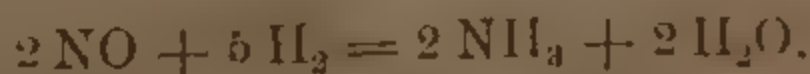
$$H_2N_2O_2 = H_2O + N_2O.$$

Si ottiene per via indiretta dai suoi sali, che si ottengono per riduzione dai nitriti con *amalgama di sodio*, ovvero per azione dell'acido nitroso sull'idrossilammina (v. questa). Per la formola di struttura v. pag. 113.

La sua soluzione è oleosa ed incolora e può cristallizzare per raffreddamento in fogliette cristalline bianche. Si comporta come acido ed è assai instabile.

98. **Ammoniaca** $= NH_3$. — Abbiamo accennato più volte alla ammoniaca, che esiste anche nell'aria atmosferica in minima quantità. L'ammoniaca si trova pure combinata in molti corpi; così esiste nel terreno, nelle acque, e viene emessa da alcuni cratèri vulcanici; fu conosciuta fino dal tempo di Priestley, ma analizzata solo da Berthollet nel 1785.

L'ammoniaca è un composto di azoto e idrogeno; i quali allo stato elementare si combinano sotto pressione ed in presenza di adatti *catalizzatori* (osmio, uranio, ferro). L'ammoniaca però si forma anche per via indiretta da altre combinazioni contenenti azoto; per esempio facendo arrivare una miscela di ossido nitrico e idrogeno sulla spugna di platino

$$2\,NO + 5\,H_2 = 2\,NH_3 + 2\,H_2O.$$

La produzione di ammoniaca sintetica dagli elementi iniziatasi industrialmente nel 1913 ha già preso tale importanza da sopravanzare tutti i metodi di produzione di questa sostanza. Il processo do-

vuto ad Haber è schematicamente rappresentato dalla fig. 106. Un compressore aspira i gas ($N_2 + 3 H_2$) dall'esterno e li comprime nell'apparecchio di reazione scaldato all'inizio a 700° con una resistenza elettrica.

Questo apparecchio è rivestito da un solido involucro metallico per resistere alla forte pressione (160 atm.) a cui i gas vengono sot-

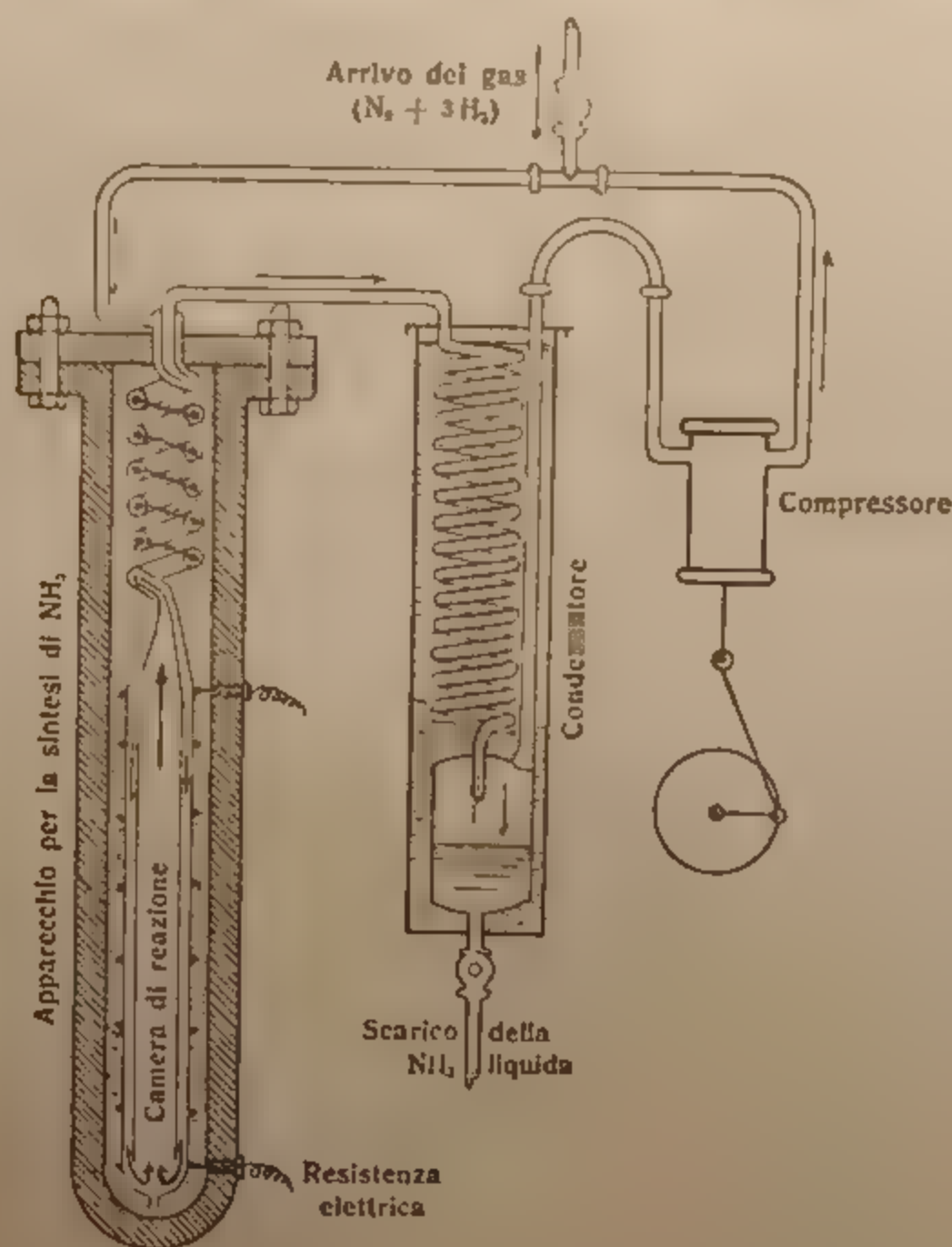



Fig. 106.

toposti. I gas riscaldati all'esterno della *camera di reazione* passano all'interno di essa sul catalizzatore (ferro polverulento) e si combinano in parte, di modo che passando poi nella seconda parte dell'apparecchio (condensatore) raffreddato con adatto miscuglio frigorifero l'ammoniaca prodottasi si liquefa e può essere scaricata di tempo in tempo. I gas che non hanno reagito sono di nuovo aspirati e successivamente compressi (insieme ad altro azoto ed idrogeno) nell'apparecchio di reazione.

Poichè la reazione svolge calore una volta entrato l'apparecchio in regime di funzionamento non occorre scaldarlo ulteriormente.

Si prepara industrialmente anche dalle acque di depurazione del gas illuminante e del gas dei gassogeni; nei laboratorî si ottiene pura distillando a secco in storte di ferro un miscuglio di calce idrata e cloruro di ammonio (noto in commercio col nome di *sale ammoniaco*). La reazione avviene secondo il seguente schema:

$$2\,NH_4Cl + CaO_2H_2 = CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,NH_3.$$

Il gas che si svolge è ammoniaca (NH_3); ha un odore forte, caratteristico, è incoloro, caustico, e molto stabile. A $-33^0,5$ diviene liquido anche alla pressione ordinaria, a -75^0 diventa solido: è straordinariamente solubile nell'acqua; un volume di acqua a $+15^0$ ne scioglie da 730 a 740 volumi; a 0^0 se ne sciolgono 1148 volumi.

Si può ripetere con una boccia piena di am-

Fig. 107.

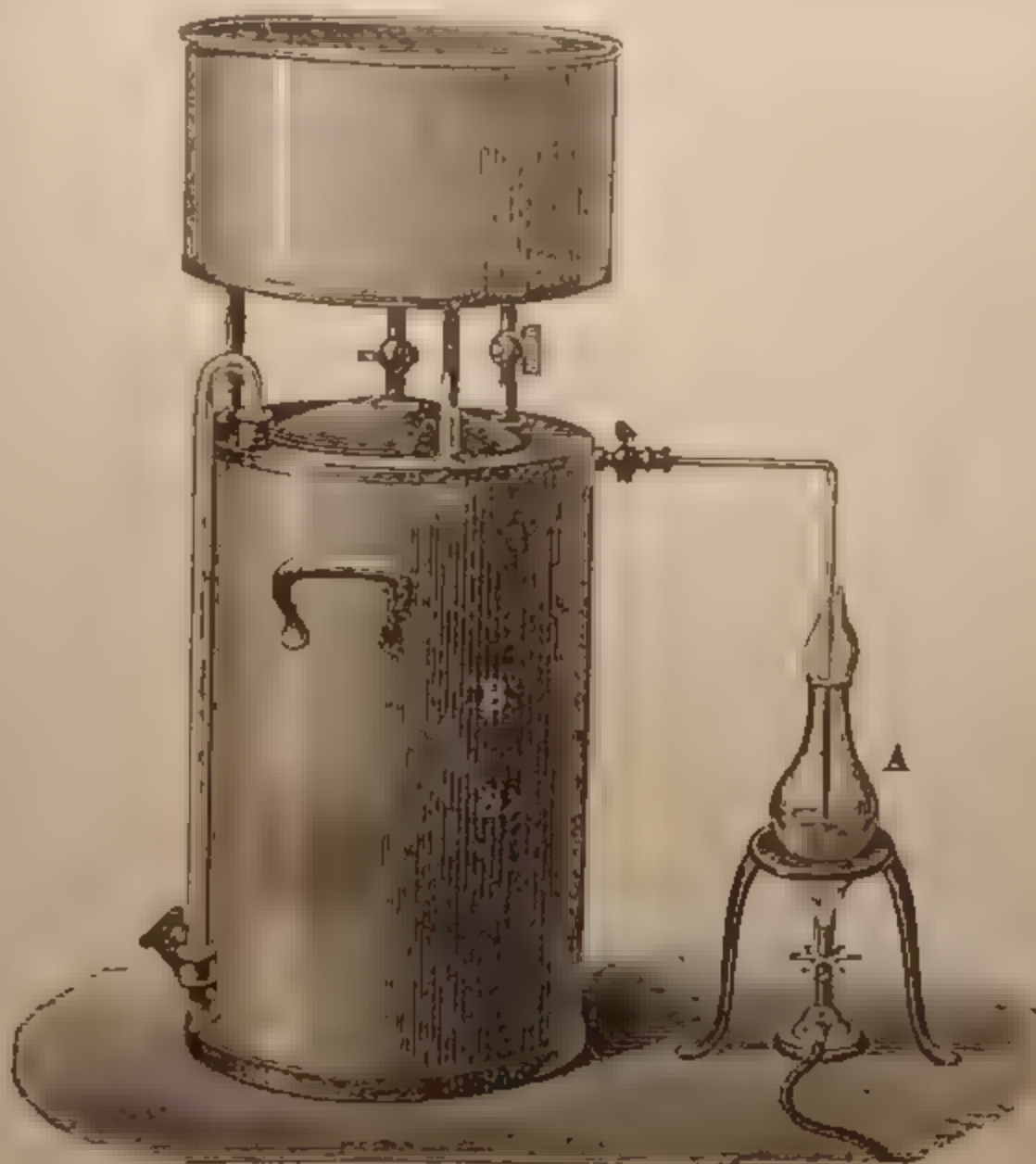



Fig. 108.

moniaca gassosa l'esperienza descritta per l'acido cloridrico (vedi fig. 57 a pag. 73), oppure riempiendo di ammoniaca una campanella capovolta sul mercurio, e facendovi entrare rapidamente un pezzetto di ghiaccio (fig. 107); subito il mercurio sale nella campanella e il ghiaccio fonde pel calore svoltosi nella soluzione dell'ammoniaca. Si può dimostrare che l'ammoniaca è combustibile, coll'apparecchio rappresentato nella figura 108; facendo arrivare l'ossigeno contenuto nel gassometro B in una boccia A contenente una soluzione concentrata di ammoniaca, scaldata da una fiamma. Il misto gassoso di ossigeno ed ammoniaca, che esce dal collo del matraccio, brucia assai facilmente. Una spirale di platino, messa nella mescolanza di vapori d'ammoniaca e ossigeno, si mantiene incandescente, ciò che prova l'azione catalitica del platino nell'ossidazione della ammoniaca.

Ha reazione potentemente alcalina, e come a suo tempo diremo più diffusamente, la sua soluzione ha proprietà basiche, analoghe a quelle degli idrati metallici.

L'**ammoniaca liquida** pura, esente di acqua, si prepara dal gas che si svolge riscaldando la soluzione acquosa concentrata, oppure per azione della calce idrata sul cloruro ammonico, facendolo essicare in ambedue i casi entro torri contenenti calce caustica, e comprimendolo poi in cilindri di acciaio mediante pompe aspiranti-prementi. In tale stato è molto impiegata nelle fab-

briche di *ghiaccio artificiale* in cui si approfitta, per ottenere la bassa temperatura occorrente alla congelazione dell'acqua, del forte raffreddamento prodotto dalla evaporazione della ammoniaca liquida (330 cal. per gr.). L'operazione si compie in una serie di apparecchi chiusi ad evitare perdite di ammoniaca ed emanazioni nocive, e l'ammoniaca evaporata viene con appositi *compressori* liquefatta nuovamente entro robusti recipienti raffreddati dall'acqua in modo da esser poi ripetutamente utilizzata.

La figura 109 dà uno schema dell'apparecchio. Esso consta di due robusti tubi metallici piegati a *serpentino* e contenuti in due diversi recipienti. Il recipiente superiore B contiene acqua fresca (a 10-15°) e l'inferiore una soluzione di cloruro di calcio che può raffreddarsi a — 10° senza congelare. La pompa aspi-

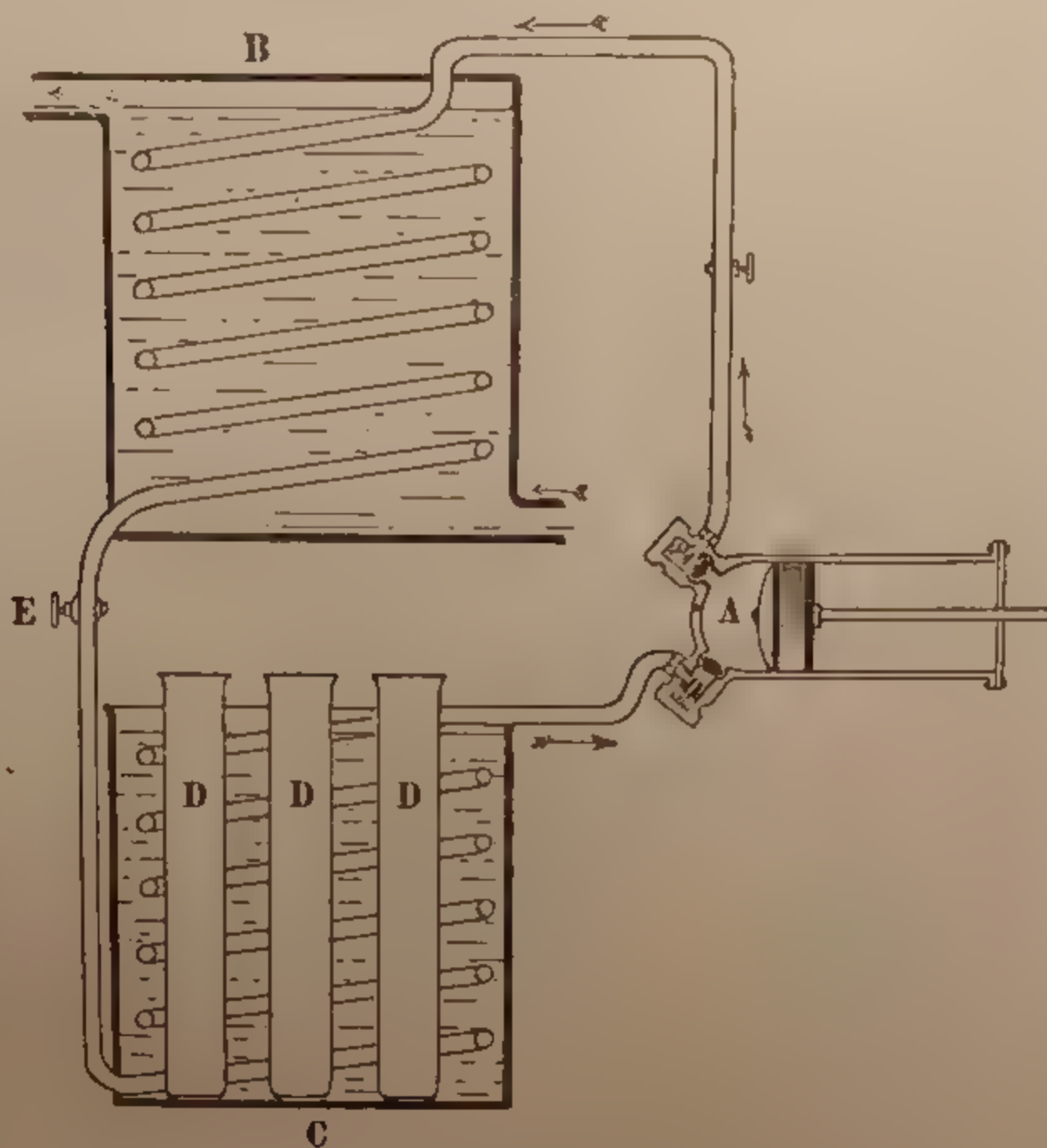



Fig. 109.

rante premente A aspira il gas del serpentino contenuto nel recipiente inferiore e lo comprime nel serpentino superiore, ove — per essere mantenuto freddo da una corrente d'acqua — è facilmente liquefatto. L'ammoniaca liquida si fa discendere poi nel serpentino inferiore per mezzo del rubinetto E. Il raffreddamento prodotto dall'ammoniaca che evapora, presto abbassa la temperatura della soluzione contenuta nel recipiente inferiore, e se vi si immergono dei recipienti prismatici di lastra metallici D, D, D ripieni di acqua pura, in poco tempo questa si congela.

L'ammoniaca liquida discioglie con grande facilità i metalli alcalini e alcalino-terrosi, formando una specie di amalgama di metallo ammonio solubile nell'eccesso di liquido, come le ordinarie amalgame sono solubili nell'eccesso di mercurio. Furono così preparati il potassio-ammonio o ammiduro di potassio NH_3K, il sodio ammonio NH_3Na; il litio-ammonio NH_3Li ed il calcio-ammonio $(NH_3)_2Ca$.

Queste sostanze possano dare origine a molti composti d'addizione con i metalloidi, che rivelano nuove proprietà dei metalli alcalini (Hugot).

Composizione e formola. — Che l'ammoniaca è composta di azoto e idrogeno nelle proporzioni che sono indicate dalla formola NH_3, oltre che dalla

sintesi diretta, si riconosce per via analitica, decomponendola in un voltametro di Hoffmann, mediante la corrente elettrica; si ottengono da un lato 3 volumi di un gas che si può riconoscere per idrogeno; e dall'altro 1 volume di altro gas che può dimostrarsi essere azoto.

Se si raccolgono 10 c.c. di ammoniaca gassosa in un eudiometro come quello della figura 110, e poi per mezzo di scintille elettriche si decompone l'ammoniaca, dopo qualche tempo il volume del gas si fa doppio; che è quanto dire, che nella formazione della ammoniaca si ha contrazione di volume (come prevede la legge di Gay-Lussac), combinandosi azoto e idrogeno a volumi non eguali. Ora introducendo nell'eudiometro coi 20 c.c. del misto gassoso, 10 c.c. di ossigeno e facendo scoccare nell'interno una scintilla, l'ossigeno si combina coll'idrogeno; formasi acqua, e i 30 c.c. di gas si trovano ridotti a 7,5. Di questi 7,5 c.c. è facile verificare, che 2,5 sono di ossigeno e 5 di azoto. Dunque nei 20 c.c. di gas prodotti dalla decomposizione dell'ammoniaca, ve ne sono 15 di idrogeno, che combinandosi con 7,5 di ossigeno sono andati a formare acqua. Nella ammoniaca quindi il volume dell'idrogeno è triplo del volume dell'azoto, ciò che si rappresenta secondo la equazione:

$$\underset{\text{1 volume}}{N_2} + \underset{\text{3 volumi}}{3\,H_2} = \underset{\text{2 volumi}}{2\,NH_3}.$$

Fig. 110.

Usi e produzione dell'ammoniaca. — L'ammoniaca si otteneva in passato principalmente dalle acque di lavatura del *gas illuminante* (v. questo), che ne contengono da 12 a 35 gr. per ogni litro a seconda dei carboni impiegati, e nelle distillerie di carbone fossile che preparano il coke metallurgico.

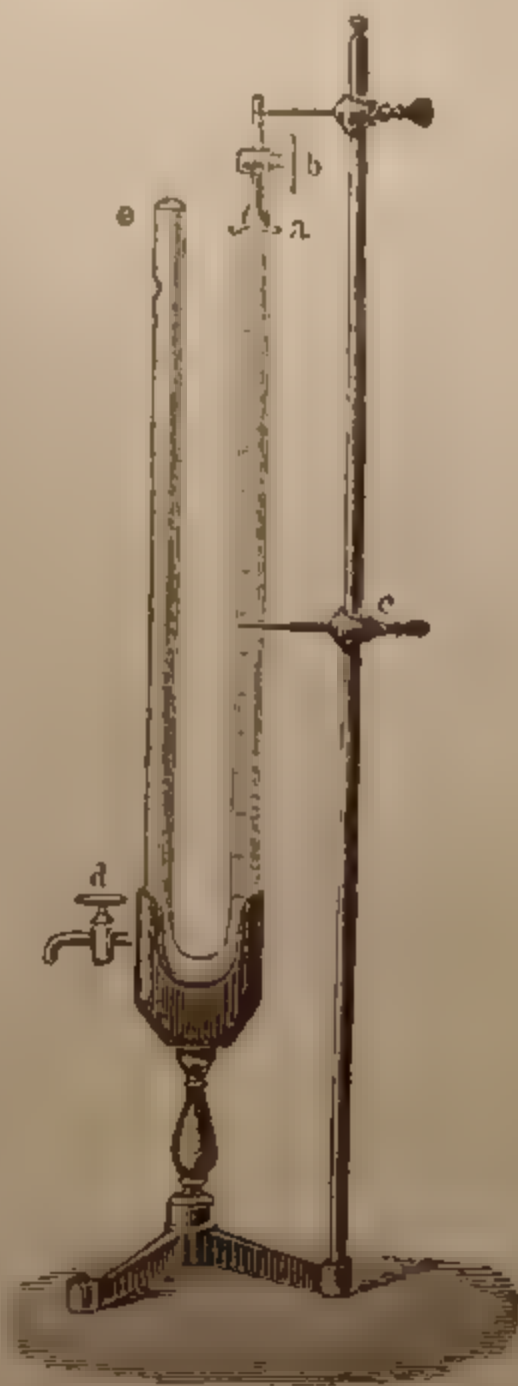
Oggi la sintesi col processo Haber ha superato già la produzione della ammoniaca ottenuta per ricupero dai combustibili fossili, ed ha permesso di usare l'ammoniaca come materia prima per preparare l'acido nitrico. Infatti facendo passare l'ammoniaca insieme ad ossigeno sul platino scaldato a 700° si ottengono ossidi di azoto che vengono poi impiegati come quelli ottenuti nei forni elettrici per preparare acido nitrico.

La soluzione acquosa con circa 25 % di NH_3 si usa nelle lavanderie, tintorie, stamperie di fibre tessili, nelle fabbriche di colori e costa circa L. 50 al q.le, mentre costa L. 20 la soluzione al 10 %.

L'ammoniaca liquida per le fabbriche di ghiaccio, costa all'origine circa L. 2 al Kg. escluso il prezzo d'affitto dei recipienti d'acciaio.

L'Italia importò nel 1902 q.li 798 di ammoniaca in soluzione per L. 36700; l'importazione è andata in seguito diminuendo per l'aumentata produzione nazionale. La maggior parte dell'ammoniaca contenuta nelle acque di lavatura del gas, è impiegata per la fabbricazione del solfato ammonico. In Italia si prepararono nel 1891 tonn. 1500 di questo prodotto, e nel 1903 la produzione superava le 3685 tonn. pur importandosene ancora una quantità quasi doppia per uso agricolo, al prezzo di circa L. 300 la tonnellata. Nel 1914 si produssero in Italia 69830 tonn. di acque ammoniacali e si ottennero 130 tonn. di ammoniaca liquida a varie gradazioni e 120 q.li di ammoniaca compressa, e 14323 tonn. di solfato ammonico pel valore di circa 4,4 milioni di lire, importandosene però altrettante dall'estero.

La produzione del solfato ammonico in Italia nel 1918 salì a circa 33000 q.li al mese, dei quali 25500 dai gassometri, 4000 dai forni a coke, 500 dalla distillazione della torba e 3000 dalla cianamide. L'importazione si ridusse a 24645 q.li

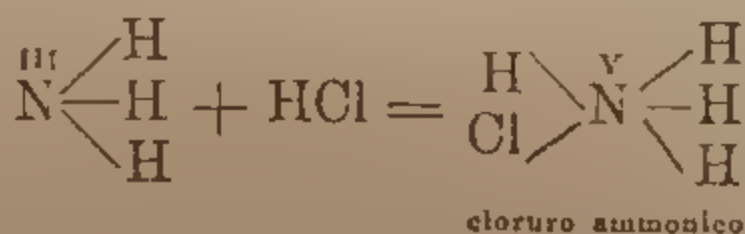
Nel 1903 la produzione mondiale era così distribuita: Inghilterra t. 221000, Germania 140000, Francia 50000, Belgio 35000, S. U. d'America 70000, Italia 1000.

99. Composti dell'azoto cogli alogeni. — Il **cloruro di azoto** $= NCl_3$ è un liquido oleoso giallo, straordinariamente esplosivo, che formasi per azione di un eccesso di cloro sul cloruro ammonico:

$$NH_4Cl + 3\,Cl_2 = NCl_3 + 4\,HCl.$$

Si può ottenere in piccola quantità capovolgendo una campanella piena di cloro in un bicchierino contenente soluzione satura di cloruro d'ammonio, ovvero per elettrolisi di una soluzione concentrata di cloruro ammonico, al polo positivo.

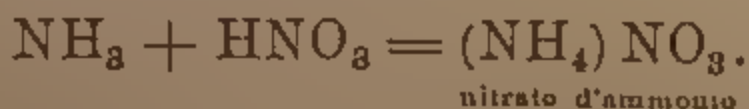
L'ioduro di azoto $= NI_3 \,.\, NH_3$ si ottiene triturando in un mortaio un poco di iodio con soluzione di ammoniaca, ovvero saturando con ammoniaca una soluzione d'iodio nell'ioduro di potassio, e deponesi come polvere nera, che bene asciutta esplode per semplice contatto. Se la sostanza è distribuita in piccole porzioni sopra carta da filtro, se ne possono osservare senza pericolo le proprietà esplosive. La composizione di questa sostanza non è costante e si ritiene un miscuglio.

100. Cenno sui sali ammonici. — L'ammoniaca ha proprietà basiche e si unisce integralmente con gli acidi formando sostanze saline, delle quali accenneremo le più importanti, riservandoci di studiarle meglio dopo aver conosciuto altre sostanze che con esse hanno grande analogia (sali dei metalli alcalini). Così con acido cloridrico formasi il cloruro ammonico:

$$\overset{III}{N}\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + HCl = \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big>\overset{V}{N}\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

cloruro ammonico

sale, nel quale il gruppo (NH_4) detto *ammonio* ha funzioni analoghe a quelle dell'atomo del sodio nel cloruro di sodio NaCl. Con acido nitrico forma il *nitrato di ammonio*:

$$NH_3 + HNO_3 = (NH_4)\,NO_3.$$

nitrato d'ammonio

Con acido solforico il solfato neutro di ammonio:

$$2\,NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4,$$

ed il solfato acido o *bisolfato*:

$$NH_3 + H_2SO_4 = NH_4HSO_4.$$

E analogamente comportasi cogli altri acidi che studieremo.

101. **Idrazina o diammide** $= N_2H_4$. — Ottenuta dapprima partendo da composti del carbonio, si può ora ottenere ossidando una soluzione acquosa di ammoniaca con ipoclorito sodico in presenza di colla che agisce da *catalizzatore ritardante*:

$$a)\quad NH_3 + NaOCl = NH_2Cl + NaOH$$

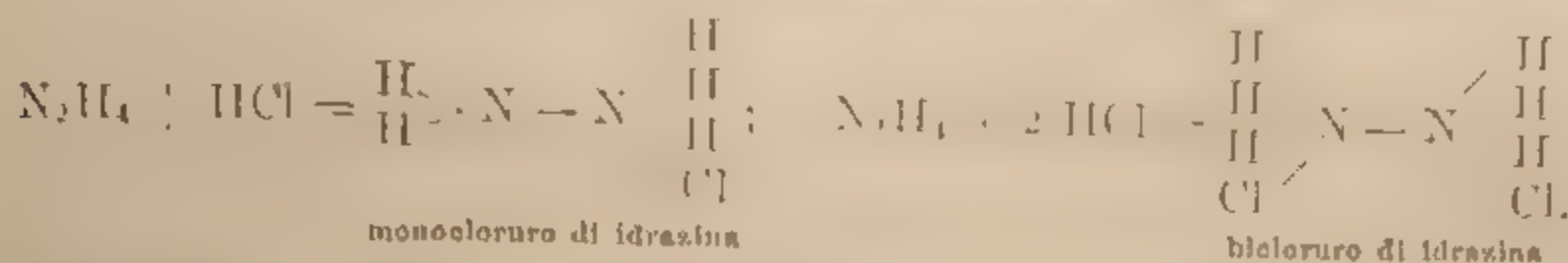
$$b)\quad NH_2Cl + NH_3 = H_2N\text{-}NH_2\,.\,HCl$$

e può quindi considerarsi come la riunione di due residui (*ammidici*) della molecola dell'ammoniaca $H_2N - NH_2$.

Allo stato di purezza è un liquido che bolle a 113°,5 e solidifica a + 1°,4. Si combina con acqua con sviluppo di calore formando l'idrato $N_2H_4\,.\,H_2O$ che bolle a 118°,5 e solidifica a — 40°. È un energico riducente, tanto che precipita

anche i metalli dalle soluzioni saline, ed è pure base assai energica e forma sali combinandosi tanto con uno, come con due equivalenti degli acidi:

$$N_2H_4 + HCl = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > N - N \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ Cl \end{matrix} ; \quad N_2H_4 + 2\,HCl = \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ Cl \end{matrix} > N - N < \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ Cl. \end{matrix}$$

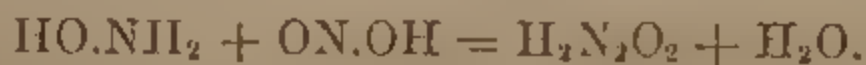
monocloruro di idrazina — bicloruro di idrazina

Nella formazione di questi sali — come già vedemmo nella formazione dei sali ammonici dalla ammoniaca — l'atomo di azoto trivalente, diviene pentavalente. Ciò può avvenire nell'idrazina tanto per un solo atomo di azoto, come per entrambi; perciò possono aversi due cloruri, due solfati, due nitrati ecc. Questi sali presentano quindi analogia di costituzione coi sali ammonici. Il solfato è però assai meno solubile.

Idrossilammina NH_2OH. — Questo importante composto si produce in varie reazioni. Così per es. si ottiene per l'azione dello stagno sull'acido nitrico diluito, contenente anche acido cloridrico, oppure per l'azione dello stagno e dell'acido cloridrico sul nitrato ammonico. L'acido cloridrico forma con lo stagno il relativo cloruro e svolge idrogeno; l'idrogeno riduce l'acido nitrico secondo la reazione:

$$HNO_3 + 6\,H = 2\,H_2O + NH_2\,.\,OH.$$

Si ottiene così una soluzione acquosa del sale formato dall'idrossilammina coll'eccesso dell'acido; si ottiene l'idrossilammina in soluzione aggiungendo ad un soluto alcolico del suo nitrato una conveniente quantità di potassa alcolica.

È una base energica, analoga all'ammoniaca, come si vede dalla formola, che dimostra come un atomo di H è sostituito da un gruppo ossidrilico. Reagendo coll'acido nitroso forma acido iponitroso:

$$HO.NH_2 + ON.OH = H_2N_2O_2 + H_2O.$$

L'idrossilammina pura e anidra è solida, cristallizzata, fonde a 33°, bolle a 55° 58° a 22 mm. di pressione. Scaldata all'aria esplode con fiamma gialla.

La sua soluzione acquosa si scompone molto facilmente in azoto, ammoniaca e acqua. Forma sali per addizione cogli acidi, come l'ammoniaca.

Acido azotidrico (azoimmide) HN_3. — Per azione dell'acido nitroso sulla idrazina può ottenersi questo acido sotto forma di un liquido mobilissimo, che ricorda l'odore del fosforo e bolle a + 37°. La sua costituzione può rappresentarsi così:

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} > N\text{-}H.$$

È un acido assai debole, in contatto di molti metalli però (magnesio, zinco, ferro) esso può svolgere idrogeno. È straordinariamente esplosivo anche in soluzione acquosa; i suoi sali sono pure instabilissimi e per riscaldamento lasciano sempre per residuo il metallo puro.

Problemi da risolvere. — *a*) Quanto nitrato ammonico si ottiene con 23 gr. di HNO_3?

b) Quanto azoto contengono 100 p. di solfato ammonico?

c) Quanti c.c. di ammoniaca in sol. $\frac{N}{2}$ occorrono per neutralizzare gr. 175 di H_2SO_4?

d) Gr. 21 di cloruro ammonico quanta ammoniaca contengono?

e) Quanta ammoniaca si contiene in gr. 10,5 di cloruro platinico ammonico $Pt(NH_4)_2Cl_6$?

IX. — Elementi del gruppo dell'azoto.

102. **Fosforo.** P — 31.04. — Questo elemento fu scoperto da Brandt di Amburgo (1669), e poco dopo da Kunckel di Wittemberg nelle orine; Scheele e poi Fourcroy e Vauquelin lo estrassero primi dalle ossa (1769).

In natura non si trova mai allo stato libero, ma bensì frequentemente allo stato di combinazioni organiche; nel terreno e nelle roccie, specialmente sotto forma di fosfato di calcio. I suoi minerali più comuni sono la *fosforite* $Ca_3(PO_4)_2$ e l'*apatite* $3\,Ca_3(PO_4)_2 \,.\, 6\,CaF_2$; meno frequenti la *wavellite* (fosfato d'alluminio idrato) e la *vivianite*

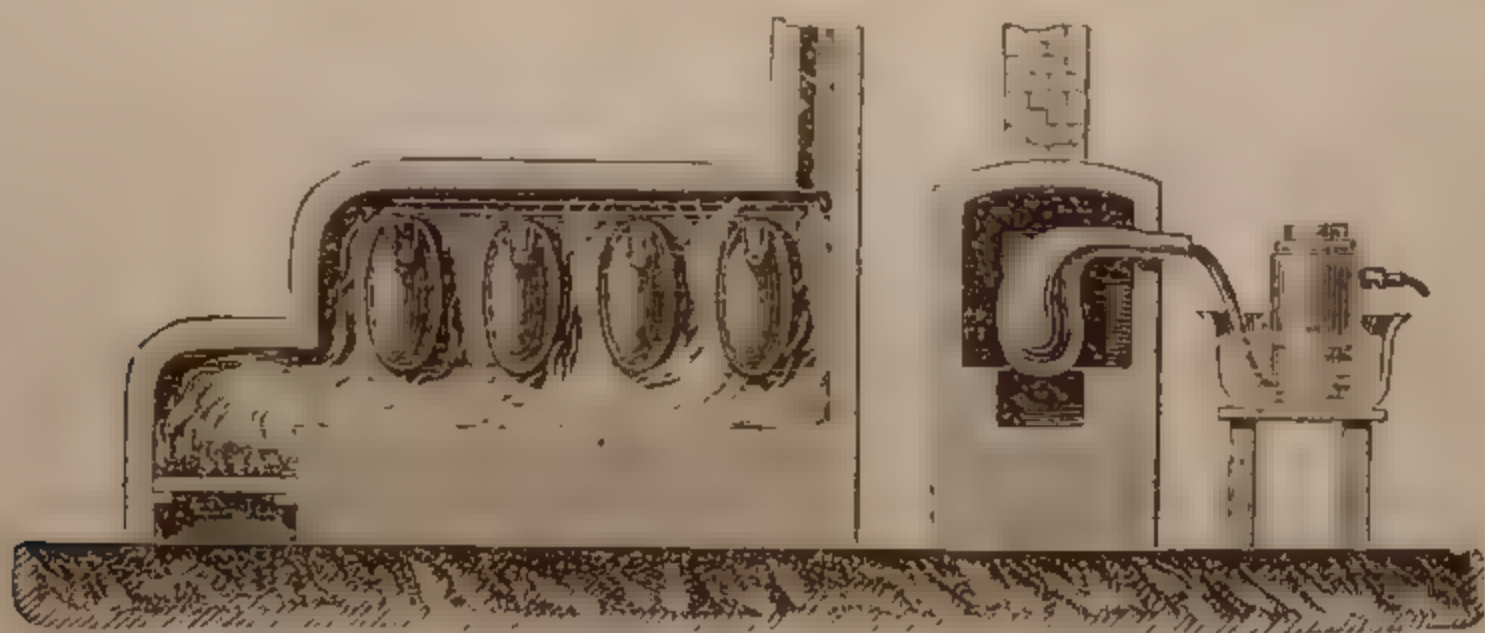



Fig. 111.

(fosfato di ferro). È costituente di tutti gli organismi vegetali ed animali, e lo troviamo sotto forma di svariate combinazioni, specialmente nelle ossa, nei semi, nel tessuto nervoso ecc.

Si prepara il fosforo dalle ossa, distruggendo col fuoco la materia organica, e trattando le ossa calcinate, prima con acido solforico, e distillandole poi ad alta temperatura con carbone in storte di terra. Nella figura 111 si vede a sinistra la sezione longitudinale d'un forno contenente quattro storte in cui distilla il fosforo, a destra una storta da cui il fosforo distillato viene raccolto sotto un recipiente immerso nell'acqua. Le reazioni che si compiono in queste successive operazioni, saranno spiegate quando conosceremo i composti del fosforo che si adoprano.

Il *fosforo ordinario* è quasi senza colore o appena gialliccio; col tempo diventa più giallo; manda debole luce nel buio (*fosforescenza*), ha peso specifico = 1,83; fonde a 44°, bolle a 290°, e brucia a 40°; è insolubile nell'acqua, solubile nell'etere, e nel solfuro di carbonio. Una goccia di tale soluzione lasciata evaporare sulla carta, la incendia; per cauta evaporazione del solvente si può avere cristallizzato il fosforo in forme monometriche. Ha odore agliaceo. All'aria si ossida lentamente, perciò vuole essere conservato sotto l'acqua dove si man-

tione inalterato, purchè tenuto nella oscurità. I prodotti della ossidazione sono diversi secondo che questa avviene in aria umida o asciutta, e lentamente o con rapida combustione. In questo ultimo caso si produce *anidride fosforica* P_2O_5, nel primo caso invece diversi prodotti meno ossigenati. Per la sua grande affinità per l'ossigeno, il fosforo agisce spesso da riducente; esso si unisce direttamente anche con molti elementi metallici formando i *fosfuri*; è venefico in sommo grado e le sue stesse ustioni sono difficili a guarirsi.

La densità del suo vapore rispetto all'idrogeno è = 62, ed il suo peso molecolare quindi è 124. D'altra parte il peso atomico è 31; cosicchè risulta che la molecola del fosforo deve essere formata da 4 atomi ($31 \times 4 = 124$), e deve esprimersi con P_4 (v. pag. 101). Ad altissima temperatura (1500°) la molecola è = P_2.

Il fosforo si presenta sotto altri aspetti oltre quello descritto: e ci dà esempio di un altro elemento che può aversi (come già l'ossigeno e lo zolfo) in *stati allotropici* diversi. Se si scalda il fosforo a 250° circa in una atmosfera inerte, esso diviene rosso-bruno, amorfo, più pesante (2,106), senza odore, nè sapore, insolubile nel solfuro di carbonio, non venefico e non imfiammabile se non a 250°. Aggiungendo al fosforo ordinario un poco di iodio la conversione in ***fosforo rosso*** si fa già a 200°.

Si conoscono altri stati allotropici del fosforo meno importanti: il *fosforo metallico* che costituisce il prodotto finale del riscaldamento di tutte le altre varietà. Si prepara per sublimazione del fosforo rosso in tubi chiusi e forma cristalli di color violetto-rossastro che fondono a 590° a 43 atmosfere; reagisce più difficilmente del fosforo rosso. Il *fosforo bianco esagonale* ed il *fosforo nero* si ottengono per forte compressione del fosforo ordinario.

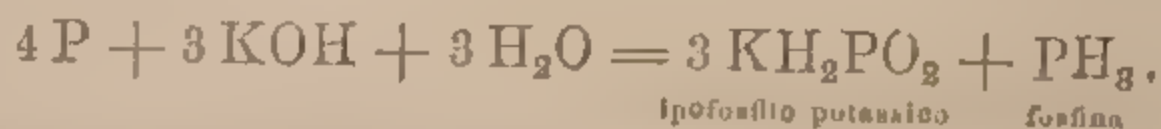
Fabbricazione dei fiammiferi. — Il fosforo è principalmente impiegato nella fabbricazione dei *fiammiferi*. Si preparano questi, immergendo un piccolo candelino (ovvero un pezzetto di legno precedentemente bagnato all'estremo nello zolfo fuso) in una poltiglia formata da colla, un ossidante (per es., MnO_2) e fosforo giallo: sfregando la capocchia così formata contro una superficie scabra si ottiene il calore sufficiente per accenderla. A causa della grande veneficità del fosforo giallo, e delle conseguenti malattie che affliggono gli operai addetti a questa lavorazione, si cerca continuamente di surrogare questi fiammiferi con altri non dannosi. I fiammiferi detti *svedesi o di sicurezza*, hanno la capocchia formata con una pasta contenente clorato di potassio e solfuro d'antimonio, e si accendono confricandoli ad una superficie alla quale si fece aderire del fosforo rosso. I fiammiferi *igienici* (sistema Purgotti) hanno la parte infiammabile formata da una pasta contenente fosforo amorfo rivestito con speciali reazioni da fosfuri metallici. Sono più resistenti all'umidità, non venefici e si accendono su qualunque superfice. Tutti gli stati hanno ormai preso provvedimenti legislativi per eliminare i fiammiferi a fosforo giallo.

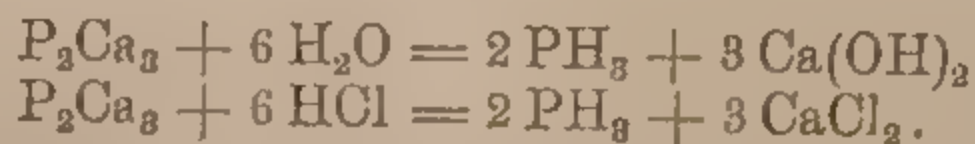
Altri usi e produzione. — Si impiega inoltre il fosforo nella fabbricazione di importantissime leghe metalliche (per es. bronzo fosforato), nella preparazione di alcuni colori di anilina e di altri composti chimici. Il consumo annuale del fosforo può valutarsi a circa 3 milioni di Kg. Il prezzo del fosforo giallo commerciale era di circa L. 4 al Kg., prima della attuale guerra, di quello rosso grezzo, un poco inferiore. Circa i metodi di preparazione del fosforo vedi a pag. 191.

103. **Idruri del fosforo.** — Il fosforo forma con l'idrogeno tre combinazioni: PH_3, P_2H_4 e $(P_4H_2)_3$. Gli ultimi due sono, l'uno liquido

e l'altro solido, ambedue instabili e di poca importanza. Il composto PH_3, che è gassoso, merita uno studio più accurato.

Idrogeno fosforato gassoso o fosfina - PH_3. — Si ottiene questo composto quando si scalda fosforo con idrato potassico secondo la equazione seguente:

$$4\,P + 3\,KOH + 3\,H_2O = \underset{\text{ipofosfito potassico}}{3\,KH_2PO_2} + \underset{\text{fosfina}}{PH_3}\,.$$

Il gas idrogeno fosforato si raccoglie sull'acqua. Si può anche preparare per azione dell'acqua o dell'acido cloridrico sul fosfuro di calcio:

$$P_2Ca_3 + 6\,H_2O = 2\,PH_3 + 3\,Ca(OH)_2$$
$$P_2Ca_3 + 6\,HCl = 2\,PH_3 + 3\,CaCl_2\,.$$

Se il gas che si svolge dagli apparecchi, anzichè raccoglierlo in campanelle si lascia traversare l'acqua e andare per l'aria, tosto si

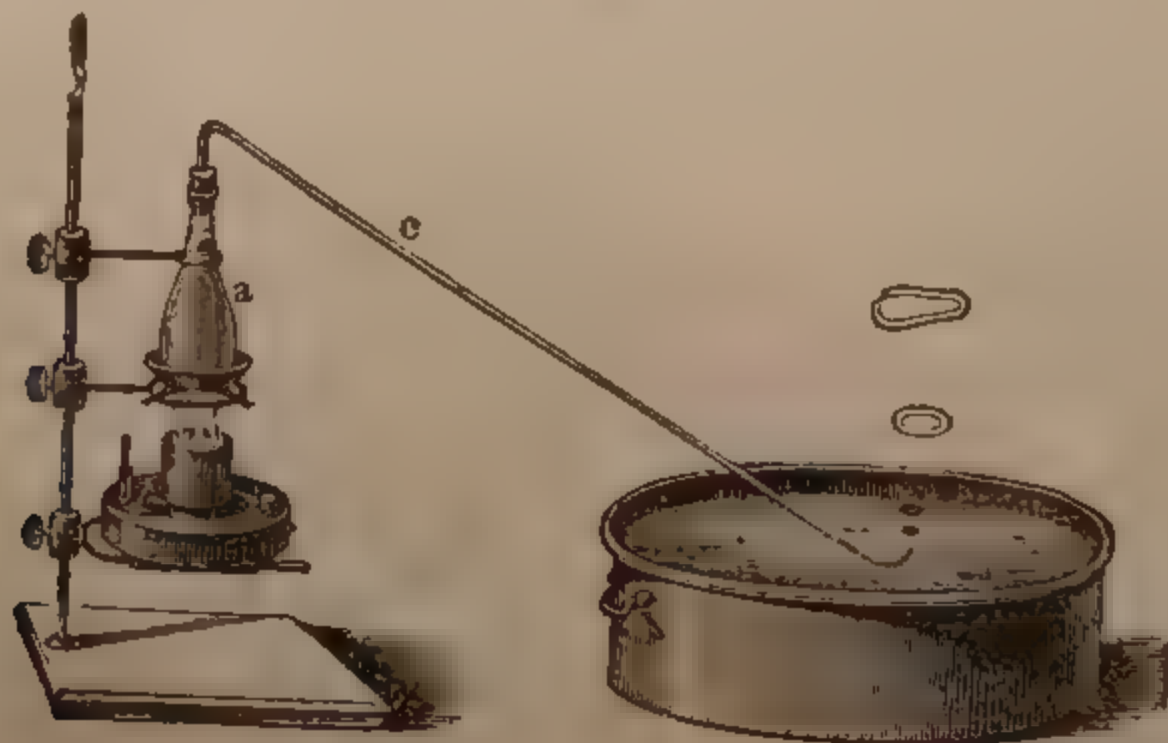



Fig. 112.

infiamma, e si innalzano degli anelli di fumo bianchi che si seguono gli uni cogli altri, rotando su se stessi ed allargandosi (fig. 112). Questa proprietà non è presentata dall'idrogeno fosforato puro, che non brucia spontaneamente venendo a contatto dell'aria. Ma l'idrogeno fosforato (PH_3) ottenuto nei modi sopra indicati, è misto con un poco di vapore del fosfuro di idrogeno liquido (P_2H_4), che è estremamente infiammabile, e comunica al composto gassoso la proprietà di infiammarsi all'aria. Si può separare quest'ultimo facendo passare il gas per un tubo fortemente raffreddato, ove si condensa il P_2H_4 in un liquido autoinfiammabile che bolle a 57°.

L'idrogeno fosforato non ha colore, ha forte odore di aglio, è velenoso; solubile nell'alcol, nell'etere e negli olii essenziali. Ha proprietà riducenti, e dalle soluzioni di sali metallici precipita i corrispondenti fosfuri: $3\,CuSO_4 + 2\,PH_3 = Cu_3P_2 + 3\,H_2SO_4$. Combinasi direttamente cogli idracidi degli alogeni, formando composti (analoghi ai sali di ammonio) che diconsi ***sali di fosfonio***. Il meglio noto di

tali composti è l'*ioduro di fosfonio* ($PH_4I = PH_3 + HI$) che ottiensi per sintesi diretta dai componenti allo stato gassoso, ed è ben cristallizzato ed incoloro. Meno stabile è il *bromuro di fosfonio* (PH_4Br), che già a 30° è dissociato; e meno ancora il cloruro, che è già dissociato alla temperatura ordinaria in $HCl + PH_3$ ed è stabile solo sotto forte pressione. Ciò dimostra che l'idrogeno fosforato ha proprietà basiche come l'ammoniaca, ma meno energiche. La sua composizione rammenta infatti quella della ammoniaca; esso contiene 91,12 % di fosforo e 8,88 % di idrogeno, cioè per 1 p. d'idrogeno, 10,33 di fosforo, e quindi per un atomo di fosforo (= 31) tre atomi di idrogeno. Esso deve dunque rappresentarsi con $PH_3 = H\text{-}P <^{H}_{H}$. La densità del vapore è difatti 17 ($H_2 = 1$), il suo peso molecolare è 34, come è espresso dalla formola PH_3, onde il peso atomico del fosforo si conferma essere 31, come abbiamo detto or ora. Si ammette che il fosfuro liquido $= P_2H_4$ risulti dalla riunione di due residui della molecola PH_3; sia cioè $H_2P\text{-}PH_2$. Il fosfuro solido è una polvere gialla che si decompone alla luce e si accende a 200°.

104. **Composti del fosforo cogli alogeni.** — Facendo passare una corrente di cloro secco, mercè un apparecchio come quello rappresentato dalla figura 113 su di un eccesso di fosforo contenuto in una storta e moderatamente riscaldato, il fosforo arde nel cloro, e si forma un cloruro che distilla come liquido incoloro, mobile, fumante, che si raccoglie in un recipiente opportunamente raffreddato. Questa sostanza è il ***tricloruro di fosforo***; come si può dimostrare per via analitica, e per mezzo della densità del vapore che è = 68,5 ($H_2 = 1$), onde gli spetta il peso molecolare 137 e la formola PCl_3.

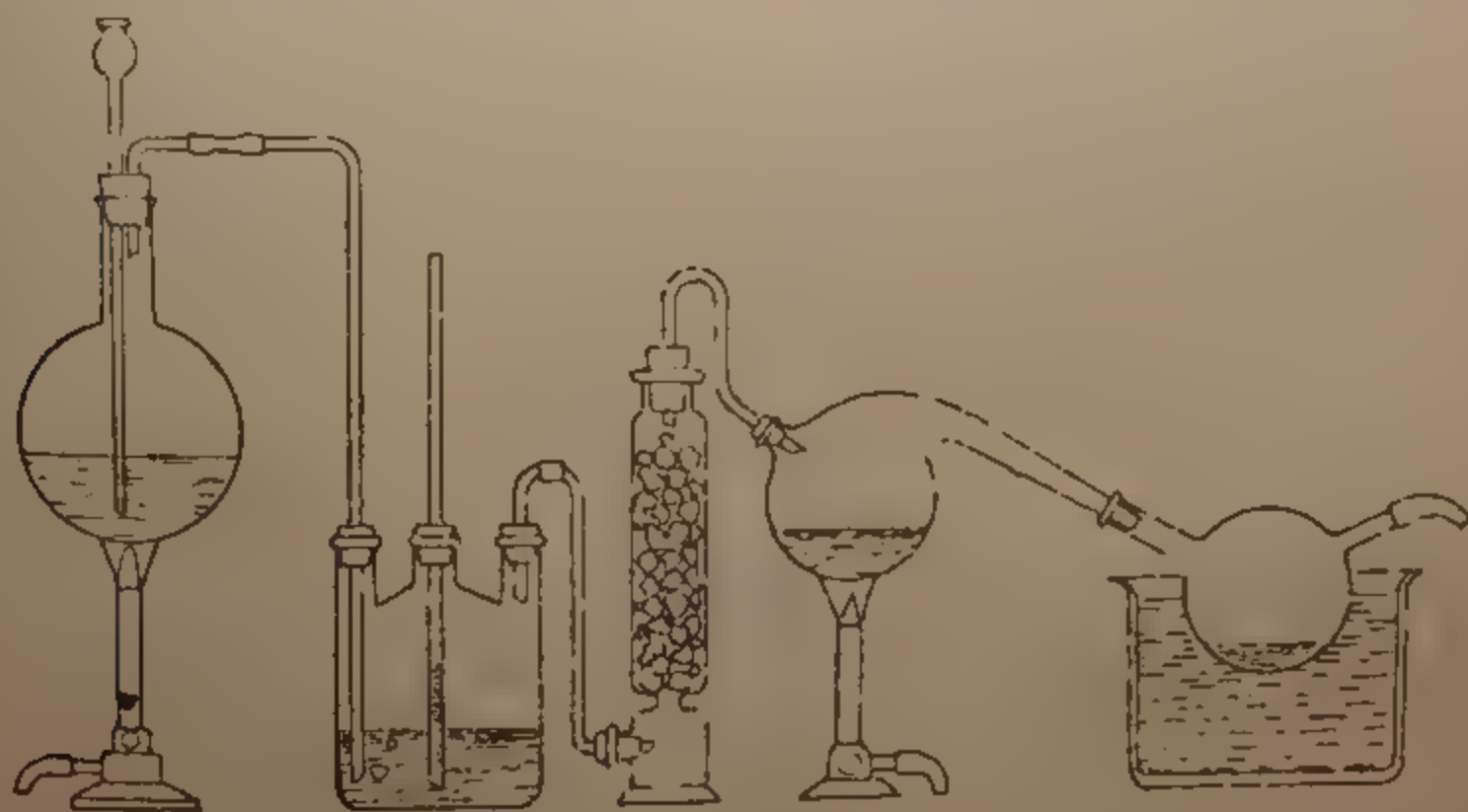
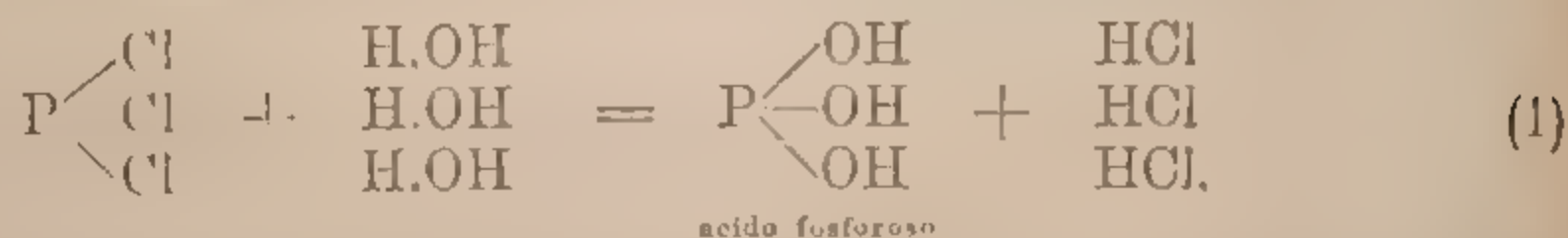



Fig. 113.

Il tricloruro di fosforo bolle a 76°; gettato nell'acqua si scompone, e nell'acqua si trovano acido fosforoso e acido cloridrico giusta la reazione che esprimiamo con formule razionali, per far meglio

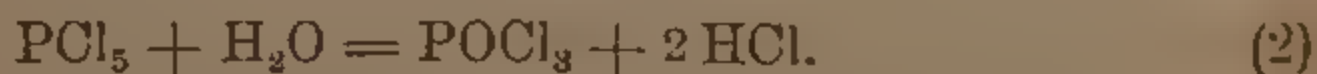
intendere che cosa è avvenuto fra l'acqua e il tricloruro:

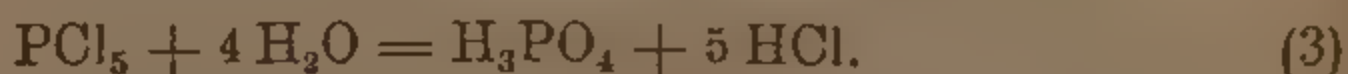
$$P\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + \begin{matrix}H.OH\\H.OH\\H.OH\end{matrix} = \underset{\text{acido fosforoso}}{P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}} + \begin{matrix}HCl\\HCl\\HCl.\end{matrix} \qquad (1)$$

Come si vede, è avvenuta una specie di doppia scomposizione tra l'acqua ed il cloruro; il residuo ossidrilico OH, come più volte è stato indicato, potendo sostituire Cl (perchè cloro e ossidrile sono entrambi monovalenti), ha preso nel tricloruro di fosforo il posto del cloro. [1] Il cloro quindi ha potuto combinarsi con l'atomo dell'idrogeno dell'acqua rimasto libero e formare acido cloridrico, che rimane in soluzione nell'acqua. La equivalenza del cloro e dell'ossidrile risulta così dimostrata anche da questa reazione. (Vedi anche *ossicloruro di zolfo* a pag. 148).

Facendo reagire un eccesso di cloro sul tricloruro di fosforo, il cloro viene assorbito, e si forma una sostanza solida cristallina bianco-giallognola e fumante all'aria umida, che si chiama ***percloruro*** o ***pentacloruro di fosforo***. Riscaldato questo composto sublima; sottoposto a forte pressione fonde a 148°, e bolle a temperatura poco superiore. La densità del suo vapore presa a varie temperature è diversa perchè si scompone facilmente, e già a 100° sublimandosi si dissocia parzialmente in PCl_3 e Cl_2. La densità, presa in una atmosfera di cloro, è 104 ($H_2 = 1$) e conseguentemente il peso molecolare è 208, quale risulta dalla formola PCl_5 che gli si è dovuta attribuire. Innalzando la temperatura fino a 360° la densità del vapore giunge a 52; a tale temperatura la dissociazione del pentacloruro in cloro e tricloruro è completa, come si rileva dal fatto che il vapore occupa un volume doppio; cioè:

$$1 \text{ vol. } PCl_5 = 1 \text{ vol. } PCl_3 + 1 \text{ vol. } Cl_2 .$$

Anche il pentacloruro di fosforo reagisce vivacemente coll'acqua, ma la reazione è un po' diversa da quella che si compie col tricloruro; con poca acqua si forma un *ossicloruro* e acido cloridrico:

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2\,HCl. \qquad (2)$$

Con molta acqua si forma invece *acido fosforico*, e acido cloridrico:

$$PCl_5 + 4\,H_2O = H_3PO_4 + 5\,HCl. \qquad (3)$$

Il pentacloruro di fosforo non reagisce in tal modo soltanto con l'acqua, ma con tutti i corpi conformati sul medesimo tipo, come gli

---

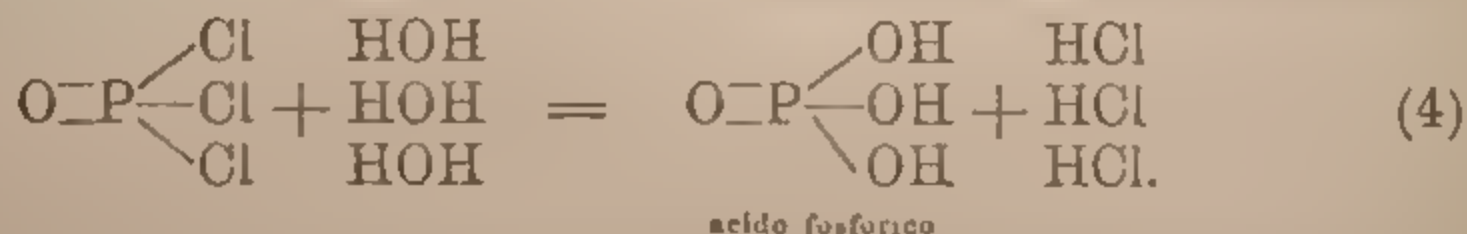
[1] Dopo essere avvenuto lo scambio dei tre atomi di cloro con tre ossidrili, avviene poi una trasposizione interna nella molecola dell'acido fosforoso. Infatti essendo questo *bibasico* la sua formola di struttura è: $O = P\begin{cases}OH\\OH\\H.\end{cases}$

idrati, gli ossiacidi, l'idrogeno solforato, ecc. Esso può operare tali trasformazioni sostituendo al solito, gli ossidrili dei varî composti con altrettanti atomi di cloro; ovvero un atomo di ossigeno (o di zolfo) con due atomi di cloro, come vedemmo nella reazione (2).

Ossicloruro di fosforo *o cloruro di fosforile* $= POCl_3$. — Si produce per azione dell'aria umida sul pentacloruro; è un liquido senza colore, che bolle a 107°2, e che ha la densità del vapore $= 76,7$ $(H_2 = 1)$; quindi il peso molecolare è $= 153,4$ corrispondente alla formola data.

Reagisce con l'acqua scambiando i 3 atomi di cloro con 3 ossidrili

$$O{=}P\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + \begin{matrix}HOH\\HOH\\HOH\end{matrix} = O{=}P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + \begin{matrix}HCl\\HCl\\HCl.\end{matrix} \qquad (4)$$

acido fosforico

Un composto parallelo è il ***solfocloruro di fosforo***, che si ottiene per azione del pentacloruro sull'idrogeno solforato:

$$PCl_5 + H_2S = PSCl_3 + 2\,HCl.$$

È questo un liquido oleoso, senza colore, che bolle a 126°, e che con l'acqua si scompone in acido cloridrico, idrogeno solforato e acido fosforico.

Cogli altri alogeni il fosforo forma composti analoghi a quelli che dà col cloro. Così col flouro si hanno PF_3 e PF_5 sostanze gassose, col bromo PBr_3 (liquido) e PBr_5 (solido); coll'iodio P_2I_4, PI_3 e PI_5, che sono solidi.

105. Anidridi e acidi del fosforo. — Abbiamo veduto pure ora come dai cloruri di fosforo per l'azione dell'acqua si ottengono due acidi rispondenti in certo modo ai rispettivi cloruri (vedansi le equazioni (1), (3) e (4). Ambedue questi acidi si liberano dell'acido cloridrico che li accompagna evaporando la soluzione, nella quale rimangono gli acidi del fosforo che sono fissi. Si possono anche ottenere per azione dell'acqua sulle rispettive anidridi.

L'anidride fosforosa $= P_2O_3$ si produce ossidando il fosforo a bassa temperatura, e facendo concorrere scarsa quantità di ossigeno. Si separa dal pentossido, che si produce in maggior quantità, approfittando della sua maggiore volatilità. È un solido di aspetto cereo, fusibile a $+ 22°,5$ bollente in atmosfera di azoto a 173°, che si scioglie nell'acqua fredda formando acido fosforoso $P_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_3$; all'aria umida però si soprossida producendo acido fosforico.

Coll'acqua calda reagisce vivacemente e forma fosforo rosso, idrogeno fosforato ed acido fosforico.

Allo stato di vapore ha la densità $= 110$ $(H_2 = 1)$, e quindi il peso molecolare $= 220$ corrispondente alla formola doppia P_4O_6.

Scaldando il triossido a 300° si scompone in fosforo rosso e ***tetrossido di fosforo*** P_2O_4, che forma cristalli incolori splendenti.

L'anidride fosforica o *pentossido di fosforo* $= P_2O_5$ si ottiene bruciando il fosforo in un eccesso di aria o nell'ossigeno puro.

L'apparecchio in cui si prepara questo composto (fig. 114) è un grosso recipiente di lamiera, in cui si introduce il fosforo in pezzetti col cucchiaio *de*; ed appena il fosforo è acceso si chiude il coperchio *b* e l'anidride fosforica che si raccoglie sulle pareti, si fa poi cadere scuotendo l'apparecchio nel sottoposto vaso di vetro *g*, in cui si conserva, dopo averlo chiuso con buon tappo a smeriglio.

Fig. 114.

È una sostanza fioccosa, voluminosa, bianca. Ha molta avidità per l'acqua, e viene adoperata in specie per disseccare i gas.

Con l'acqua si combina in tre diversi rapporti a formare gli ***acidi fosforici*** che descriviamo in appresso.

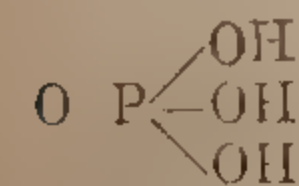
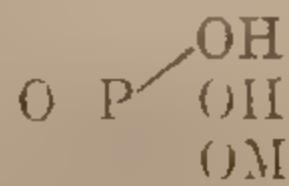
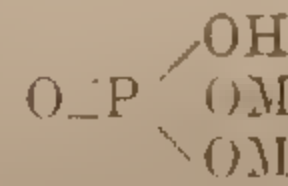
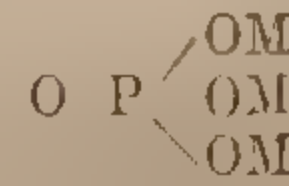
Gli acidi del fosforo si ottengono adunque dalle rispettive anidridi come dai cloruri del fosforo per mezzo dell'acqua; questi cloruri sono perciò *cloroanidridi*, corrispondenti anche esse, come le vere anidridi, agli acidi.

L'acido fosforoso $= H_3PO_3$. Si ottiene come dicemmo da tricloruro, è solido, cristallino, solubile nell'acqua, non molto stabile, tendente a scomporsi in idrogeno fosforato e acido fosforico, secondo la equazione:

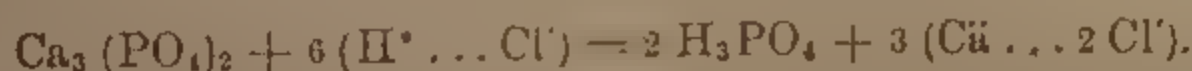
$$4\,H_3PO_3 = PH_3 + 3\,H_3PO_4\,.$$

Ha energiche proprietà riducenti: dà origine a sali che si chiamano *fosfiti*. Malgrado che contenga tre atomi di idrogeno, due soli di questi sono sostituibili dai metalli; è quindi *bibasico* (v. pag. 186

in nota). I fosfiti non si ossidano all'aria, ma riducono però le soluzioni dei metalli nobili, come fa l'acido libero. Per lenta ossidazione della fosfina si ottiene anche un acido *metafosforoso* ($PH_3 + O_2 = = HPO_2 + H_2$) che con acqua si converte in acido fosforoso.

L'acido fosforico ordinario = H_3PO_4, oltre che dal pentacloruro e dall'ossicloruro per mezzo dell'acqua, si prepara ossidando il fosforo coll'acido nitrico; ciò che può essere pericoloso per la violenza con cui avviene la reazione; oppure si ottiene anche scomponendo un fosfato metallico, per es. di calcio o di bario, con l'acido solforico. L'acido fosforico forma cristalli prismatici, duri, senza colore, deliquescenti. La sua soluzione nell'acqua è acidissima; è infatti un acido assai energico. L'acido fosforico contenendo 3 ossidrili — e perciò tre H sostituibili da metalli — può dar luogo a 3 specie di sali, secondo che in esso sono sostituiti, 1, 2 o tutti 3 gli atomi di idrogeno:

sali che si dicono *fosfati* primari, secondari e terziari, o *fosfati mono-*, *bi-* e *trimetallici*.

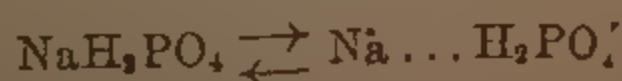
Sono solubili tutti i fosfati alcalini; dei tre fosfati di calcio (e metalli analoghi) è solubile solo il sale primario, gli altri però si sciolgono negli acidi minerali, perchè l'acido fosforico è *più debole* (cioè meno dissociato) degli acidi cloridrico, solforico e nitrico. Nella reazione, per esempio, tra fosfato tricalcico e acido cloridrico si formano molecole indissociate di acido fosforico in numero tanto maggiore quanto più è l'acido cloridrico aggiunto:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6(H^{\cdot} \ldots Cl') = 2\,H_3PO_4 + 3\,(Ca^{\cdot\cdot} \ldots 2\,Cl').$$

Di regola *i sali insolubili in acqua, si sciolgono solo in quegli acidi che sono più forti dell'acido loro corrispondente.*

Anticamente questi sali si designavano coi nomi di fosfati acidi, neutri o basici; ma tali denominazioni non sono conformi che al modo con cui questi sali si comportano colle carte reattive. Così si ha:

fosfato monosodico	(primario)	$= NaH_2PO_4$	(acido alle carte reattive)
» bisodico	(secondario)	$= Na_2HPO_4$	(neutro » » »)
» trisodico	(terziario)	$= Na_3PO_4$	(alcalino » » »)

Ciò avviene perchè nei sali primari dapprima si ha la dissociazione:

$$NaH_2PO_4 \rightleftarrows Na^{\cdot} \ldots H_2PO_4'$$

e poi l'anione H_2PO_4' si scinde ulteriormente in $H^{\cdot} \ldots HPO_4''$ e si ha quindi reazione acida per la presenza di H-ioni. Questo tipo di dissociazione chiamasi come già dicemmo **dissociazione graduale** (vedi pag. 145).

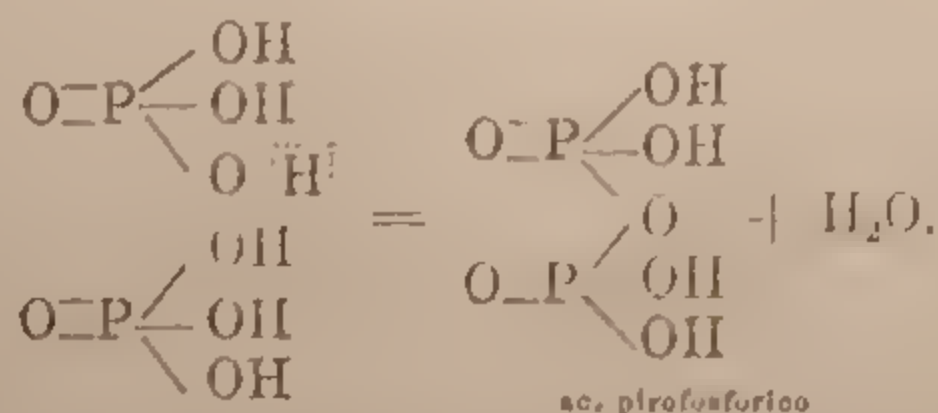
Nel sale terziario poi la reazione alcalina è data dal fatto che nelle loro soluzioni acquose formasi l'anione PO_4''', che ha grande tendenza a combinarsi col ione $H^{\cdot}$. Ma l'acqua è in debolissimo grado dissociata in ioni $H^{\cdot} \ldots OH'$, perciò mentre si formano ioni HPO_4'' (e nuove molecole di acqua vengono perciò a dissociarsi), restano liberi gli anioni OH' a cui è dovuta la reazione

alcalina. Questo tipo di [illegible] le molecole dissociate dell'acqua, dicesi **dissociazione idrolitica** (vedi pag. 141)

Scaldato lungamente verso 210° l'acido fosforico perde acqua, e si converte in un nuovo acido, che si chiama ***pirofosforico***

$$2\,H_3PO_4 = H_2O + H_4P_2O_7$$

e traducendo l'equazione in formole razionali si ha:

$$\begin{array}{l} O{=}P{\begin{array}{l}-OH\\-OH\\-O\,H\end{array}} \\ O{=}P{\begin{array}{l}-OH\\-OH\\-OH\end{array}} \end{array} = \begin{array}{l} O{=}P{\begin{array}{l}-OH\\-OH\end{array}} \\ \quad\; {>}O \\ O{=}P{\begin{array}{l}-OH\\-OH\end{array}} \end{array} + H_2O.$$

ac. pirofosforico

Si riconosce che si è formato questo nuovo composto, oltrechè dall'analisi chimica, anche perchè la sua soluzione col nitrato d'argento forma pirofosfato di argento che è bianco, mentre lo stesso nitrato di argento con l'acido fosforico ordinario (che si chiama, per distinguerlo dagli altri, *ortofosforico*), se è parzialmente neutralizzato, forma fosfato di argento, giallo.

L'acido pirofosforico è tetrabasico; difatti contiene 4 ossidrili.

Riscaldato al calor rosso, l'acido fosforico ordinario perde una molecola di acqua e si converte in acido ***metafosforico*** $= HPO_3$, sostanza solida, vetrosa, trasparente, solubilissima, deliquescente:

$$H_3PO_4 = H_2O + HPO_3.$$

Si ottiene questo acido anche scomponendo il **fosfato biammonico** col calore secondo l'equazione:

$$(NH_4)_2HPO_4 = 2\,NH_3 + H_2O + HPO_3$$

ed i suoi sali si ottengono per calcinazione dei fosfati monometallici.

L'**acido metafosforico** è monobasico. La sua soluzione coagula l'albumina, a differenza di quello che fanno le soluzioni degli acidi orto- e piro-fosforico. Le molecole dell'acido meta-fosforico hanno la proprietà di potersi riunire fra loro, formando acidi che si dicono *polimeri* di quello, per es. $H_2P_2O_6$; $H_3P_3O_9$, ai quali corrispondono rispettivamente sali più complessi.

I tre acidi metafosforico, pirofosforico o ortofosforico, sono quindi *tre diversi gradi di idratazione* della stessa anidride P_2O_5.

Altri ossiacidi del fosforo. — Oltre agli acidi sopra indicati si conoscono l'acido *ipofosforico* $H_4P_2O_6$ ovvero H_2PO_3 che formasi insieme ad acido fosforoso e fosforico per la lenta ossidazione del fosforo umido e che può considerarsi come un'anidride mista dei due acidi suddetti.

L'acido *ipofosforoso* H_3PO_2, i cui sali (*ipofosfiti*) si formano come abbiamo visto per azione degli idrati alcalini nel fosforo a caldo (pag. 184). L'acido può

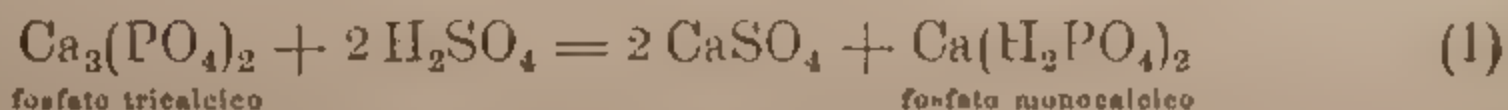
esser messo in libertà dall'acido solforico a caldo, [illegible] e poi fortemente raffreddata [illegible] l'acido ipofosforoso [illegible] a 26°,5 e per riscaldamento si decompone in acido fosforico e fosfina. È energico riducente; toglie ossigeno perfino all'acido solforoso [illegible] e convertendosi in acido fosforico $H_3PO_2 + SO_2 = H_3PO_4 + S$. È *monobasico*, cioè uno solo dei suoi atomi d'idrogeno è sostituibile dai metalli.

106. **Preparazione del fosforo.** — Possiamo ora meglio comprendere come si ottenga il fosforo libero nel processo indicato al principio del capitolo.

Le ossa calcinate contengono fosfato tricalcico, il quale viene decomposto dall'acido solforico, che forma solfato di calcio e fosfato monocalcico. Quest'ultimo composto, per effetto del calore si converte in metafosfato di calcio perdendo acqua. Il carbone poi si appropria l'ossigeno mettendo in libertà il fosforo, che si volatilizza, e il vapore uscendo dalle storte va a condensarsi sotto l'acqua nella quale si fa pervenire:

$$\underset{\text{fosfato tricalcico}}{Ca_3(PO_4)_2} + 2\,H_2SO_4 = 2\,CaSO_4 + \underset{\text{fosfato monocalcico}}{Ca(H_2PO_4)_2} \qquad (1)$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 = \underset{\text{metafosfato calcico}}{Ca(PO_3)_2} + 2\,H_2O \qquad (2)$$

$$3\,Ca(PO_3)_2 + 10\,C = \underset{\text{fosforo}}{P_4} + \underset{\text{ossido di carbonio}}{10\,CO} + \underset{\text{fosfato tricalcico}}{Ca_3(PO_4)_2}. \qquad (3)$$

Quando poi invece dei forni a carbone possano usarsi i forni elettrici, può aversi libero tutto il fosforo contenuto nel metafosfato aggiungendovi silice (quarzo) oltre a carbone; si ha allora la reazione:

$$Ca(PO_3)_2 + \underset{\text{silice}}{SiO_2} + 5\,C = \underset{\text{metasilicato di calcio}}{CaSiO_3} + \underset{\text{ossido di carbonio}}{5\,CO} + 2\,P.$$

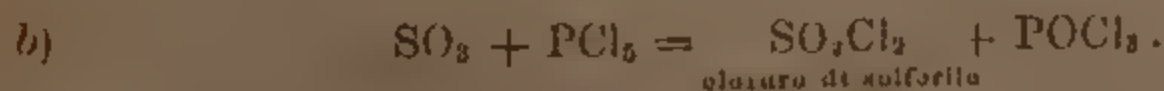
Con forni elettrici speciali che giungono ad altissime temperature, si ottiene oggi anche il fosforo direttamente dai fosfati minerali mescolati a sabbia quarzosa (30 %) e carbone coke (10 %), secondo lo schema:

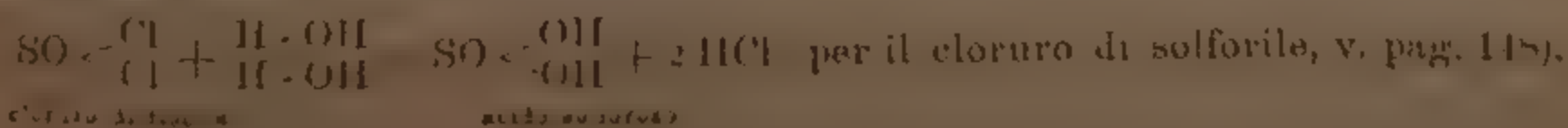
$$Ca_3(PO_4)_2 + 5\,C + 3\,SiO_2 = 5\,CO + 3\,CaSiO_3 + 2\,P.$$

La sola fabbrica Albright e Wilson ad Aldburg e la sua filiale al Niagara, preparano con questo processo circa 1600 quintali all'anno di fosforo giallo.

107. **Cloruri corrispondenti all'acido solforico e nitrico.** — L'azione clorurante dei cloruri del fosforo si esercita anche sulle anidridi e sugli acidi già studiati. Così per azione del pentacloruro di fosforo sulle anidridi dello zolfo, si formano 2 cloruri, $SOCl_2$ cloruro di tionile e SO_2Cl_2 cloruro di solforile.

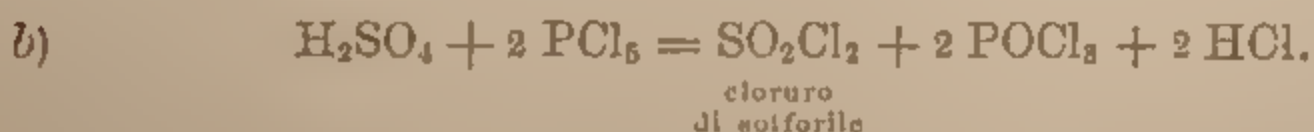
a) $$SO_2 + PCl_5 = \underset{\text{cloruro di tionile}}{SOCl_2} + POCl_3.$$

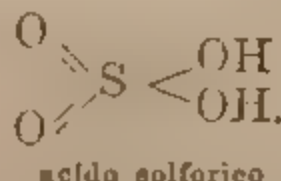
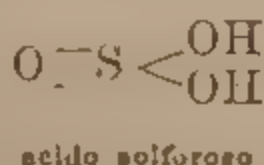
b) $$SO_3 + PCl_5 = \underset{\text{cloruro di solforile}}{SO_2Cl_2} + POCl_3.$$

Questi due composti corrispondono in certo modo agli acidi solforoso e solforico, e si dicono ***cloro-anidridi*** di questi acidi perchè coll'acqua riproducono gli acidi stessi.

$$\underset{\text{cloruro di tionile}}{SO<^{Cl}_{Cl}} + {}^{H\cdot OH}_{H\cdot OH} = \underset{\text{acido solforoso}}{SO<^{OH}_{OH}} + 2\,HCl$$ per il cloruro di solforile, v. pag. 14[illegible].

Infatti il cloruro di tionile bisogna considerarlo formato dal gruppo SO riunito con 2 atomi di Cl, mentre l'acido solforoso è logico ammettere che risulti dallo stesso SO riunito con 2 OH, ossidrili, che sono appunto equivalenti ad altrettanti atomi di cloro. La esistenza del cloruro di solfonile (SO_2Cl_2), fa intendere come l'acido solforico (che ha con questo la stessa relazione che passa tra l'altro cloruro e l'acido solforoso) debba esser formato da SO_2 combinato con 2 OH, entrati nel posto di 2 atomi di cloro.

Inoltre per mezzo del pentacloruro di fosforo si possono ottenere due cloruri corrispondenti all'acido solforico:

a) $$H_2SO_4 + PCl_5 = \underset{\text{acido clorosolfonico}}{SO_2{<}^{Cl}_{OH}} + POCl_3 + HCl.$$

b) $$H_2SO_4 + 2\,PCl_5 = \underset{\text{cloruro di solforile}}{SO_2Cl_2} + 2\,POCl_3 + 2\,HCl.$$

Si comprende dunque come debba per questo mezzo essere intesa la costituzione dei due acidi solforoso e solforico, e come si possa con fondamento attribuire loro le seguenti formole razionali:

$$\underset{\text{acido solforoso}}{O{=}S{<}^{OH}_{OH}} \qquad \underset{\text{acido solforico}}{{}^{O}_{O}{>}S{<}^{OH}_{OH}}.$$

Similmente per azione dei cloruri di fosforo sulle anidridi o sugli acidi di altri elementi si formano i cloruri corrispondenti. Così si ha:

a) $$N_2O_3 + PCl_5 = \underset{\text{cloruro di nitrosile}}{2\,NOCl} + POCl_3.$$

Questo composto lo abbiamo imparato a conoscere nel parlare dell'acqua regia (pag. 172).

---

108. **Arsenico o arsenio.** As = 74,96. — È un elemento di cui, fin dall'antichità, si conoscevano alcuni composti, specialmente per le loro proprietà altamente venefiche. I minerali più comuni che lo contengono sono il *realgar* (As_2S_2), l'*orpimento* (As_2S_3), il *mispickel* (FeAsS) ed altri solfoarseniuri. Esiste peraltro in natura anche arsenico allo stato libero o come dicesi *nativo*. Questo elemento fu scoperto forse da Schroeder nel 1694; Brandt nel 1773 lo conosceva certamente.

Dal mispickel si ottiene scaldandolo fortemente, per modo che l'arsenico si volatilizzi e si sublimi in tubi di ferro connessi coi forni.

Si ottiene pure riducendo, in cilindri di ferro infuocati, l'anidride arseniosa col carbone, secondo la reazione seguente:

$$As_2O_3 + 3\,C = 3\,CO + 2\,As.$$

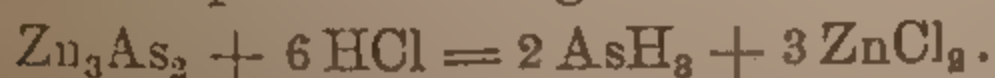
L'arsenico libero si presenta in masse cristalline esagonali del colore dell'acciaio. La sua densità è 5,72; è volatile a 180°, ma non fonde. Conduce assai bene l'elettricità. Sublimato in corrente di idrogeno si presenta in una diversa forma cristallina, e può aversi allo stato amorfo riducendo l'idrogeno arsenicale. Recentemente di-

stillando l'arsenico fuori dell'azione della luce e condensandone i vapori a temperatura molto bassa, si è ottenuta un'altra modificazione allotropica dell'arsenico: l'*arsenico giallo*. Questa modificazione instabile si converte rapidamente alla temperatura ordinaria e alla luce, nella forma ordinaria. Il peso molecolare, quale si deduce dalla densità del vapore è = 300; e poichè il suo peso atomico è 75, bisogna ammettere come abbiamo fatto per il fosforo (pag. 183), che la sua molecola consti di 4 atomi, cioè sia = As_4.

Scaldato nell'ossigeno brucia con fiamma azzurrognola, producendo fumi bianchi; proiettato su carboni accesi manda vapori bianchi dotati di odore d'aglio pronunziatissimo. In un recipiente contenente cloro (fig. 115) dà viva luce e calore. Coi metalli si unisce facilmente per formare composti che si chiamano *arseniuri*, e con alcuni si allega. Piccole quantità di arsenico conferiscono al piombo una speciale durezza e perciò impiegasi nella fabbricazione dei pallini da caccia, e questo è il suo unico uso industriale.

Fig. 115.

109. **Idrogeno arseniato od arsina** = AsH_3. — Versando un acido, per es. l'acido cloridrico, su di un arseniuro metallico si ha lo svolgimento di un gas dotato di odore agliaceo, molto penetrante che è appunto l'idrogeno arseniato (od arsenicale). L'equazione che esprime il modo di formazione di questo composto è la seguente:

$$Zn_3As_2 + 6\,HCl = 2\,AsH_3 + 3\,ZnCl_2.$$

Si ottiene questo gas anche in un apparecchio qualunque atto allo svolgimento dell'idrogeno (dove siano contenuti per es. zinco e acido solforico), introducendo in esso un poco di arsenico polverizzato, o una piccola quantità di qualche composto di arsenico. L'idrogeno che si svolge è arsenicale, o meglio è misto ad AsH_3.

La fiamma con cui arde questo gas è azzurrognola; e avvicinando ad essa un corpo freddo, vi si depone sopra un velo nero lucente di arsenico metallico; ciò avviene perchè a contatto del corpo freddo l'arsenico è condotto al di sotto della temperatura della sua combustione, e si depone formando macchie d'aspetto metallico. Scaldando il tubo per cui passa l'idrogeno arseniato (fig. 116) con una fiamma, questo gas si decompone e lascia sulla parte fredda e ristretta del tubo un anello lucente di arsenico.

Ci si serve di questo mezzo (***apparecchio di Marsh***), per ricercare o per riconoscere la presenza dell'arsenico, esistente anche in piccola quantità nelle sostanze sospette di veneficio.

L'idrogeno arseniato è velenosissimo; liquefà a — 55°, viene scomposto facilmente dal cloro, e in presenza di acqua dà origine ad una combinazione ossigenata che è l'anidride arseniosa:

$$2\,AsH_3 + 6\,Cl_2 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 12\,HCl.$$

Nelle reazioni chimiche presenta qualche analogia coll'idrogeno fosforato (PH_3), salvo che l'idrogeno arsenicale ha proprietà basiche anche meno evidenti, tantochè non forma più composti stabili neppure cogli idracidi degli alogeni.

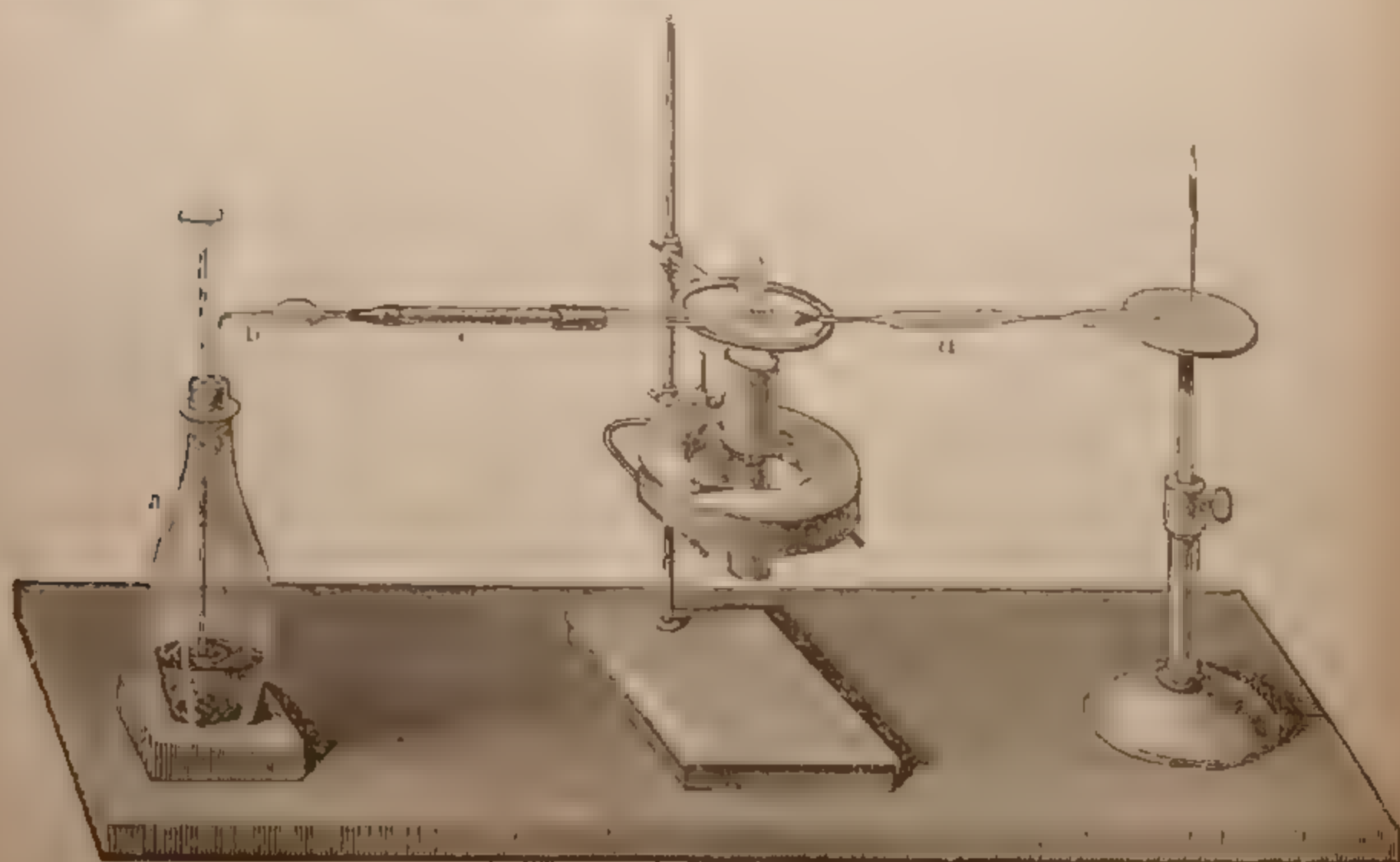
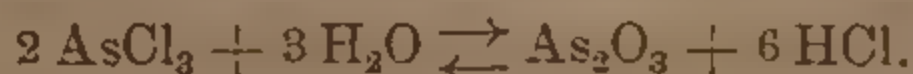



Fig. 116.

Cloruro di arsenico $= AsCl_3$. — Il prodotto della combustione dell'arsenico nel gas cloro è tricloruro di arsenico, liquido volatile. fumante, senza colore, di densità $= 2{,}2$ che solidifica a -18^0 e bolle a $130^0{,}2$. È velenosissimo.

In piccola quantità di acqua si scioglie senza decomporsi; con quantità di acqua un poco maggiori forma degli ossicloruri ($As(OH)_2Cl$ ed $AsOCl$) e con eccesso di questa si scompone, e forma acido cloridrico e anidride arseniosa. La reazione però si inverte a temperatura elevata:

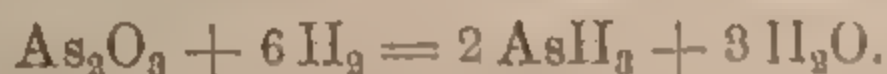
$$2\,AsCl_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows As_2O_3 + 6\,HCl.$$

Il pentacloruro di arsenico $AsCl_5$ è stabile solo a temperature molto basse (fino a -28^0).

110. **Anidridi e acidi dell'arsenico.** — Il prodotto della combustione dell'arsenico nell'ossigeno o nell'aria, è un vapore che si condensa in una polvere bianca che si dice ***anidride arseniosa*** (As_2O_3). Si ottiene questo stesso composto ogniqualvolta si scalda alla fiamma ossidante, dell'arsenico metallico o un arseniuro. Esiste anche in natura, ed è chiamato dai mineralogisti *arseniolite* od *arsenico bianco.*

Per preparare in grande questo composto (come occorre fare, trattandosi di una sostanza che ha molteplici applicazioni), si arrostiscono i minerali arseniferi a contatto dell'aria; i vapori si condensano in camere assai vaste, e si fanno sublimare in vasi di ghisa sormontati

da cilindri pure di ghisa. Sublimato da poco tempo ha aspetto vetroso, ma presto diviene opaco.

L'anidride arseniosa *vetrosa* è amorfa, molto più solubile della varietà opaca, che per avere l'aspetto della porcellana dicesi appunto *porcellanacea*, ma è dotata di struttura cristallina monometrica. I suoi cristalli sono ottaedri regolari e per moderato riscaldamento si ottengono prima prismi monoclini, poi si produce la varietà amorfa (vetrosa); è quindi un corpo dimorfo. L'anidride vetrosa si scioglie in 25 parti d'acqua a 13°; la porcellanica esige parti 80 di acqua. La soluzione reagisce debolmente acida. È grandemente venefica: con idrogeno nascente dà, come già dicemmo, idrogeno arsenicale:

$$As_2O_3 + 6\,H_2 = 2\,AsH_3 + 3\,H_2O.$$

Meglio che nell'acqua si scioglie bene nell'acido cloridrico, e da tale soluzione si svolge per riscaldamento cloruro d'arsenico $AsCl_3$; ciò mostra che il composto As_2O_3 ha anche il comportamento di ossido basico.

All'anidride arseniosa corrisponde l'***acido arsenioso*** (H_3AsO_3) che non si conosce allo stato di libertà, ma solo in soluzione.

I suoi sali sono gli *arseniti*, dalla composizione dei quali si desume che l'acido arsenioso è tribasico. Sono composti riducenti, perchè tendono ad assorbire ossigeno e a diventare arseniati.

Gli arseniti alcalini si preparano sciogliendo l'anidride arseniosa nell'idrato di potassio o di sodio; gli arseniti degli altri metalli, si ottengono degli arseniti solubili, per doppia scomposizione.

Usi e produzione. — L'anidride arseniosa e i suoi derivati sono applicati in medicina, e in grande nelle arti, nelle vetrerie, per la fabbricazione di sostanze coloranti (*verde di Schweinfurt*) nella tintura e stampatura dei tessuti, e nelle preparazioni tassidermiche.

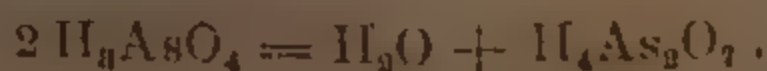
Una volta era anche molto usata nelle fabbriche di colori e di anilina.

La produzione mondiale raggiunse nel 1903 le 6000 tonn. L'Italia ne importava circa 270 tonn. Il prezzo del prodotto commerciale era circa 90 lire al q.le. Ora l'importazione è diminuita (1917 q.li 1013) ed il prezzo più che raddoppiato.

Acido arsenico $= H_3AsO_4$. — Riscaldando l'anidride arseniosa con acido nitrico concentrato si ottiene l'***acido arsenico*** in soluzione; da questa per raffreddamento si separano cristalli senza colore. L'acido arsenico è più ossigenato dell'arsenioso, e si comporta spesso come ossidante; infatti è capace di convertire l'acido solforoso in solforico, ritornando esso allo stato di acido arsenioso. La sua formola di struttura è analoga a quella dell'acido fosforico.

I suoi sali diconsi *arseniati*; l'arseniato bipotassico (K_2HAsO_4) è un sale bianco, ben cristallizzato, solubile, isomorfo col fosfato, come in generale sono gli arseniati con i corrispondenti fosfati.

L'acido arsenico scaldato fra 140° e 180°, per disidratazione si converte in acido ***piroarsenico***:

$$2\,H_3AsO_4 = H_2O + H_4As_2O_7\,.$$

Ulteriormente riscaldato fornisce l'acido ***meta-arsenico***

$$H_4As_2O_7 = 2\,HAsO_3 + H_2O.$$

A più elevata temperatura si ottiene ***anidride arsenica*** As_2O_5, bianca, che con acqua riproduce acido arsenico. Questi acidi, analoghi per composizione a quelli del fosforo, possono dar luogo a diversi sali, che per ora hanno poche applicazioni industriali, e di alcuni di essi parleremo a proposito dei respettivi metalli.

111. Composti dell'arsenico collo zolfo. — I solfuri di arsenico sono importanti perchè assai diffusi in natura, e perchè da essi si ottengono altre combinazioni arsenicali.

L'anidride arseniosa reagisce collo zolfo fuso, e produce una sostanza gialla cristallina, analoga per composizione ad uno dei solfuri naturali (orpimento), che all'analisi mostra avere una composizione rispondente alla formola As_2S_3 (***trisolfuro***). Si prepara ordinariamente questo composto in grande, per fusione della anidride arseniosa con lo zolfo; ma si può anche avere precipitato — poichè è insolubile in acido cloridrico — per azione dell' idrogeno solforato sulla soluzione di acido arsenioso, o sulle soluzioni acide degli arseniti.

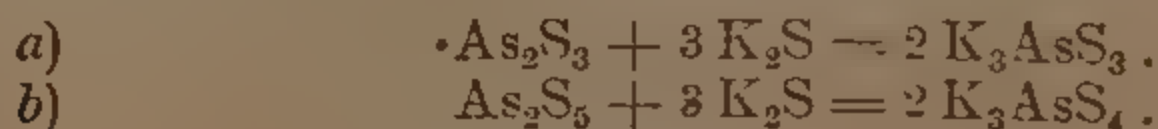
Il trisolfuro di arsenico è facilmente fusibile e volatile. Il peso specifico del prodotto artificiale è 2,6. Ottenuto per recente precipitazione si scioglie facilmente nei solfuri alcalini e negli alcali.

Esiste in natura anche un altro solfuro (*risigallo* o *realgar*) cristallizzato in prismi monoclini di colore rosso rubino. Un composto identico si può preparare facendo fondere insieme 75 parti di arsenico e 32 di zolfo. Il solfuro che si ottiene ha la composizione espressa dalla formola As_2S_2 (***bisolfuro***).

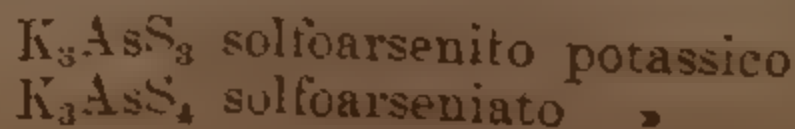
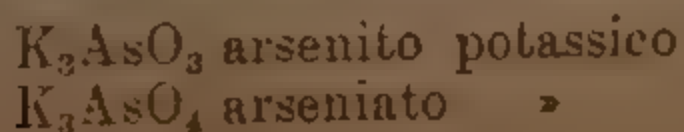
Tanto questo solfuro quanto l'altro sono usati nelle arti come materie coloranti, nei fuochi artificiali, nella stampa dei tessuti e come depilatori per le pelli.

Si può preparare anche un pentasolfuro di arsenico fondendo insieme zolfo e trisolfuro di arsenico. Il ***pentasolfuro*** (As_2S_5) è giallo, insolubile nell'acqua e negli acidi, solubile negli idrati e nei solfuri alcalini: si ottiene anche per azione di un'abbondante corrente di H_2S in una soluzione acida di acido arsenico a 80°, misto però a trisolfuro.

Solfoacidi e solfosali dell'arsenico. — Abbiamo detto che tanto il trisolfuro quanto il pentasolfuro di arsenico si disciolgono nei solfuri alcalini. Le reazioni avvengono secondo le equazioni seguenti:

a) $$As_2S_3 + 3\,K_2S = 2\,K_3AsS_3\,.$$
b) $$As_2S_5 + 3\,K_2S = 2\,K_3AsS_4\,.$$

I due solfuri insomma si uniscono tra loro alla guisa stessa con cui le anidridi (per es. l'anidride arseniosa), si uniscono con gli ossidi basici (l'ossido di potassio per es.) per formare sali (come l'arsenito potassico).

Si formano in tal modo composti solubili, che si possono ottenere facilmente cristallizzati evaporando le soluzioni, e che per la composizione loro somigliano ai composti ossigenati dell'arsenico come si scorge dal confronto delle formole:

K_3AsO_3 arsenito potassico	K_3AsS_3 solfoarsenito potassico
K_3AsO_4 arseniato »	K_3AsS_4 solfoarseniato »

Apparisce così manifesta la più volte accentata analogia [illegible] ossigeno e zolfo, per la quale si sostituiscono nei composti l'uno all'altro. E come dei due composti ossigenati chiamiamo arseniti i sali dell'acido arsenioso, e arseniati quelli dell'acido arsenico; e così considereremo i due composti solforati come sali di due acidi solforati, solfoarsenioso e solfoarsenico; li chiameremo [illegible] cioè *solfoarseniti* e *solfoarseniati*, e con nome generico *solfosali*. (V. pag. 115).

I solfoacidi che avrebbero per formole H_3AsS_3 e H_3AsS_4, non si conoscono in istato di libertà. Sono invece ben conosciuti i solfosali alcalini che sono solubili.

In generale i solfoarseniti e solfoarseniati sono decomposti dagli acidi; ma invece di ottenere il solfoacido corrispondente, questo si scinde in idrogeno solforato e nella solfoanidride; per es.:

$$2\,K_3AsS_3 + 6\,HCl = 3\,H_2S + As_2S_3 + 6\,KCl.$$

I solfuri di arsenico studiati non presentano altra differenza coi solfoacidi, se non quella di contenere di meno idrogeno e zolfo, nelle stesse proporzioni in cui questi elementi formano l'idrogeno solforato ($3\,H_2S$). Si considerano perciò come ***solfoanidridi***: e si chiamano perciò *anidride solfoarseniosa* (il trisolfuro) e *anidride solfoarsenica* (il pentasolfuro).

---

112. Antimonio. Sb = 120,2. — Le combinazioni dell'antimonio erano conosciute fino dai tempi antichi col nome di corpi stibiati (latinamente denominandosi *stibium* l'antimonio). Allo stato libero o *metallico* questa sostanza si è conosciuta soltanto dopo il XV secolo.

L'antimonio ha aspetto metallico e conducibilità per il calore e per l'elettricità tali, che lo farebbero ritenere per un metallo. Peraltro per il modo onde sono formati e come si comportano i suoi composti, vedremo che esso ha ancora molti caratteri dei metalloidi.

Si trova in natura in molti minerali in combinazione con lo zolfo e coi metalli. Si può estrarre dal solfuro naturale (*stibina* = Sb_2S_3), fondendolo insieme col ferro; si forma solfuro di ferro, e in fondo al crogiuolo in cui si opera, si ottiene antimonio metallico impuro di ferro e zolfo. Si ottiene il metallo assai puro fondendo il solfuro di antimonio (65 %) con ferro spugnoso (27 %), solfato sodico anidro (6 %), e carbone (2 %).

Più frequentemente nell'industria però si fonde dapprima la stibina per liberarla dalla ganga, ottenendosi un prodotto che in commercio è detto *antimonio crudo*; questo si arrostisce poi all'aria per trasformarlo in ossido (Sb_2O_3), il quale alla sua volta viene ridotto con carbone e soda. Il metallo che si forma, colato in lingottiere di ghisa, costituisce il cosidetto *regolo di antimonio*. Questo *regolo* rifuso con nitro e carbonato sodico si cola in pani, che solidificandosi assumono struttura cristallina.

L'antimonio ha colore bianco argentino, struttura lamellare: si riduce facilmente in polvere in un mortaio. Il suo punto di fusione è 630°,6, il punto di ebullizione 1450°. Fortemente riscaldato brucia all'aria con fiamma azzurrognola, mandando fumi bianchi di triossido d'antimonio (Sb_2O_3), che non hanno alcun odore; proiettato in atmo-

sfera di cloro gassoso, brucia come l'arsenico formando un cloruro. L'acido cloridrico non lo [illegible], si scioglie però in acqua regia; è attaccato dall'acido nitrico che lo ossida, come ora diremo. L'antimonio si allega a molti metalli con facilità.

Usi e produzione. — Serve l'antimonio alla preparazione di molte leghe metalliche importanti: *piombo indurito* [illegible] e antimonio [illegible]; *Caratteri da stampa*, che sono formati di piombo, Sb, [illegible], Sn, [illegible] [illegible], nel resto [illegible] *Metallo inglese* antimonio, stagno e talora piombo e rame. *Metallo bianco o antifrizione* per cuscinetti, antimonio, zinco, stagno e rame in diversi rapporti.

La sola Germania ne produceva circa 1000 tonn. all'anno. La produzione italiana era da qualche anno cessata per la diminuzione di prezzo di questo metallo; nel 1916 però tre officine ne produssero q.li 51,6 (l'importazione fu di circa 825 tonn.) e nel 1917 circa 5000 q.li. Il suo prezzo era di circa L. 80 al q.le per uso metallurgico, prima della guerra. È tra i metalli il cui prezzo è maggiormente variato. Il suo prezzo, nel dicembre 1916 era di circa L. 570 al q.le, nel 1917 di fr. 311 (oro). Quello chimicamente puro costava L. 7 al Kg.

113. **Idrogeno antimoniato (o antimoniale).** — Introducendo in un apparecchio in cui si svolge idrogeno una soluzione di un composto di antimonio, il gas che si sviluppa arde con fiamma azzurrognola; che raffreddata, lascia sul corpo freddo una macchia metallica, somigliante a quella che si ottiene in condizioni simili dai composti arsenicali (pag. 193). Questo gas è l'idrogeno antimoniale a cui spetta la formula SbH_3, liquefa a -18^0 e si può perciò separare dall'idrogeno a cui è mescolato per forte raffreddamento.

Si riconosce questo gas dal corrispondente composto dell'arsenico, perchè non ha odore agliaceo, e perchè le macchie metalliche che si ottengono colla sua fiamma sui corpi freddi (in speciale sulla porcellana), sono poco volatili e insolubili nell'ipoclorito sodico, mentre quelle arsenicali si sciolgono nell'ipoclorito e sono molto volatili.

Cloruri di antimonio. — Il ***tricloruro*** si ottiene ordinariariamente per azione dell'acido cloridico concentrato sull'ossido (Sb_2O_3) e sulla stibina (Sb_2S_3). In quest'ultimo caso si svolge idrogeno solforato, e il liquido acido che rimane nell'apparecchio in cui si opera, evaporato fornisce questo tricloruro: $Sb_2S_3 + 6\,HCl = 3\,H_2S + 2\,SbCl_3$.

È bianco, cristallino, di aspetto butirroso, per cui era dagli antichi denominato *burro di antimonio*. Fonde a 73° e bolle a 224°. Il peso molecolare dedotto dalla densità del vapore è = 225,7. All'aria assorbe acqua, e va in deliquescenza, convertendosi in un liquido oleoso.

Nell'acqua si scompone, con reazione analoga a quella di molti cloruri dei metalloidi, formando una polvere bianca, che è un ossicloruro, conosciuto anticamente sotto il nome di *polvere dell'Algarotti*

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2\,HCl.$$

L'ossicloruro di antimonio precipitato non ha sempre la medesima composizione: spesso è mescolato con triossido d'antimonio, e lavato con molta acqua esso perde tutto il cloro, restando solo triossido.

Per la combustione diretta dell'antimonio metallico in un eccesso di cloro, si ottiene un composto che è il ***pentacloruro di anti-***

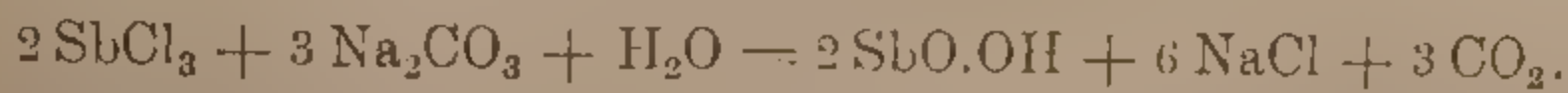
monio $= SbCl_5$ liquido gialliccio fumante, che molto facilmente per riscaldamento si scompone in cloro e in *tricloruro* ($SbCl_5 = SbCl_3 + Cl_2$). Anche con l'acqua si scompone, formando prima un ossicloruro $SbOCl_3$, poi acido piroantimonio e acido cloridrico:

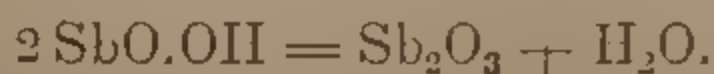
$$2\,SbCl_5 + 7\,H_2O = H_4Sb_2O_7 + 10\,HCl.$$

Per queste reazioni il pentacloruro di antimonio dimostra avere molta analogia col pentacloruro di fosforo, che si scompone anch'esso coll'acqua formando acido ortofosforico (pag. 186, equazione 3).

114. **Ossidi e acidi dell'antimonio.** — Il ***triossido di antimonio*** o ***anidride antimoniosa*** Sb_2O_3 si produce come il corrispondente composto dell'arsenico, bruciando l'antimonio all'aria, oppure trattando l'antimonio, o il solfuro, con acido nitrico diluito, che li ossida, formando una polvere bianca, che è appunto il triossido, però non mai scevro di altri ossidi. Esiste anche in natura, ed è conosciuto dai mineralogisti col nome di *sernamonite.*

Si prepara nei laboratorî per precipitazione del tricloruro di antimonio, mediante carbonato sodico, giusta la equazione:

$$2\,SbCl_3 + 3\,Na_2CO_3 + H_2O = 2\,SbO.OH + 6\,NaCl + 3\,CO_2.$$

Il precipitato che si forma è ***acido meta-antimonioso*** o *idrato di antimonile*; ma facendo bollire il liquido, l'acido perde gli elementi di una molecola di acqua, e diviene anidride antimoniosa.

$$2\,SbO.OH = Sb_2O_3 + H_2O.$$

È questa una polvere bianca, insolubile negli acidi diluiti, che si scioglie negli alcali formando i *meta-antimoniti*, composti molto instabili come ad es. il *meta-antimonito sodico* $NaSbO_2 . 3\,H_2O$, che si scompone già facendo evaporare la sua soluzione. Appare quindi giustificata la denominazione di *anidride antimoniosa*, al composto Sb_2O_3.

Sottoposto a riscaldamento dapprima ingiallisce, poi fonde e a più alta temperatura si volatilizza. Per riscaldamento molto prolungato assorbe ossigeno, e si trasforma in un composto infusibile e insolubile negli acidi che è il ***tetrossido***, ed ha per formola Sb_2O_4.

Cogli acidi energici il composto $SbO.OH$ mostra le sue proprietà basiche e forma composti, che potrebbero anche dirsi sali dell'antimonio: ma più esattamente si devono considerare come composti che in luogo dell'idrogeno dell'acido contengono il gruppo o resto SbO, che dicesi *antimonile,* e si comporta come radicale monovalente. Così si ha nitrato di antimonile che ha per formola $= (SbO)NO_3$, solfato di antimonile $= (SbO)_2SO_4$ ecc. Con eccesso di acidi però si ottengono sali in cui l'antimonio si trova combinato direttamente coi resti degli acidi, e allora funziona come vero metallo, conservando il contegno di elemento trivalente, e si possono avere così, il solfato di antimonio $Sb_2(SO_4)_3$, il nitrato di antimonio $Sb(NO_3)_3$ ecc. Questo diverso modo di comportarsi cogli alcali e cogli acidi del composto $SbO(OH)$ — idrato corrispondente al triossido Sb_2O_3 — dimostra il particolare comporta-

mento di questo composto che funziona da acido cogli alcali, formando *meta-antimoniti*; ad es.:

$$SbO.OH + NaOH = \underset{\text{meta-antimonito di sodio}}{NaSbO_2} + H_2O;$$

mentre cogli acidi forma i sali di *antimonile* e di *antimonio*:

a) $$SbO.OH + HNO_3 = \underset{\text{nitrato di antimonile}}{(SbO)NO_3} + H_2O$$

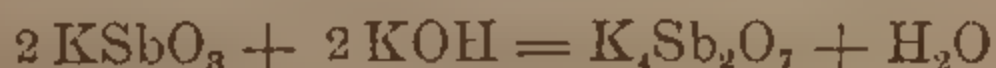
b) $$SbO.OH + 3\,HNO_3 = \underset{\text{nitrato d'antimonio}}{Sb(NO_3)_3} + 3\,H_2O$$

mostrando il suo comportamento di base.

Scaldando l'antimonio con acido nitrico concentrato, si ottiene l'***acido antimonico*** (H_3SbO_4), polvere bianca quasi insolubile negli acidi, che riscaldata a 300° forma una sostanza gialla, amorfa, quasi insolubile nell'acido cloridrico. Questo nuovo composto è l'***anidride antimonica*** $= Sb_2O_5$, di costituzione molecolare simile all'anidride fosforica (P_2O_5), e all'anidride arsenica (As_2O_5).

Per riscaldamento più energico anche l'anidride antimonica o pentossido d'antimonio convertesi in tetrossido Sb_2O_4.

Si conoscono inoltre l'***acido metantimonico*** $= HSbO_3$, corrispondente all'acido metafosforico (HPO_3) e l'***acido piroantimonico*** $= H_4Sb_2O_7$, di composizione analoga all'acido pirofosforico ($H_4P_2O_7$). Questo si prepara, come dicemmo, precipitandolo con l'acqua dal percloruro di antimonio. I suoi sali si chiamano *piroantimoniati*; e si ottengono anche fondendo insieme i metantimoniati con gli idrati alcalini:

$$2\,KSbO_3 + 2\,KOH = K_4Sb_2O_7 + H_2O$$

oppure scaldando direttamente l'anidride antimonica cogli idrati alcalini ($Sb_2O_5 + 4\,KOH = K_4Sb_2O_7 + 2\,H_2O$).

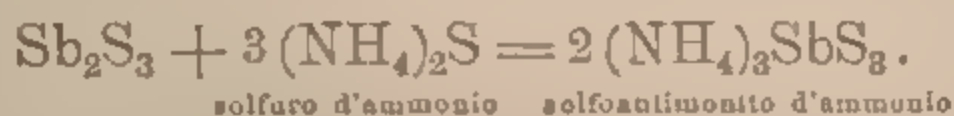
Il *piroantimoniato acido di potassio* $= K_2H_2Sb_2O_7$ è solubile nell'acqua, e da esso si può ottenere, precipitato mediante l'acido cloridrico, l'acido piroantimonico, e coi sali di sodio il piroantimoniato sodico $Na_2H_2Sb_2O_7$ poco solubile.

In modo analogo, essendo solubili i metantimoniati alcalini ($KSbO_3$ e $NaSbO_3$), da essi coll'acido cloridrico si può avere precipitato l'acido metantimonico.

115. **Composti dell'antimonio collo zolfo.** — Le combinazioni dell'antimonio con lo zolfo confermano anche una volta la grande analogia che passa tra antimonio e arsenico. Esistono infatti solfuri di antimonio, che si comportano come i solfuri di arsenico già studiati, cioè come solfoanidridi, e sono capaci di formare coi solfuri metallici dei solfati.

Il ***trisolfuro d'antimonio*** o *anidride solfoantimoniosa* $= Sb_2S_3$, è il più importante e il più comune. In natura esiste in abbondanza, ed è conosciuto col nome di *stibina*. Si può preparare artificialmente dalle soluzioni antimoniose con acido solfidrico, e allora è rosso aran-

ciato. Allo stato naturale ha colore grigio-piombo, splendore metallico, ed è cristallizzato in prismi bacillari ortorombici. La sua densità è = 4,6; è solubile nell'acido cloridrico concentrato.

Scaldato all'aria si compone in anidride solforosa e anidride antimoniosa. In recipienti chiusi fonde e può sublimare. Si scioglie nel solfuro d'ammonio e in tutti i solfuri alcalini formando *solfoantimoniti*:

$$Sb_2S_3 + \underset{\text{solfuro d'ammonio}}{3\,(NH_4)_2S} = \underset{\text{solfoantimonito d'ammonio}}{2\,(NH_4)_3SbS_3}.$$

Per ebollizione con carbonati alcalini si converte in una polvere rossa, che è un ossisolfuro, o più propriamente una mescolanza di solfuro (Sb_2S_3) e di triossido di antimonio (Sb_2O_3), ed è sostanza conosciuta fino da tempo antichissimo e adoperata in medicina sotto il nome di *kermes minerale*.

In natura esiste un minerale detto pure *kermes minerale* o *antimonio rosso*, il quale si rappresenta con la formola Sb_2S_2O, ed è un ossisolfuro. Serve come colorante in sostituzione del cinabro.

Dalle soluzioni antimoniche, mediante idrogeno solforato, si ottiene precipitato il ***pentasolfuro di antimonio*** o *anidride solfoantimonica* = Sb_2S_5, che pel suo colore rosso-giallastro dorato porta anche il nome di *solfodorato di antimonio*.

Anche il pentasolfuro si scioglie nei solfuri alcalini e forma con essi combinazioni, le quali sono solfosali; perciò è da ritenersi come una solfo-anidride, e si può chiamare anidride solfo-antimonica, a cui corrispondono i solfati-antimoniati (M_3SbS_4), e deve corrispondere l'acido solfo-antimonico non ancora isolato. L'acido cloridrico diluito riprecipita dalle soluzioni dei solfoantimoniati il pentasolfuro. Il pentasolfuro, è scomposto a caldo dall'acido cloridrico concentrato, che ne libera lo zolfo e idrogeno solforato, formando una soluzione di tricloruro di antimonio.

Fra i solfosali dell'antimonio meglio conosciuti e che si possono agevolmente preparare vi è il *solfoantimoniato sodico* ($Na_3SbS_4 . 9\,H_2O$), detto anche *sale di Schlippe*, che si ottiene fondendo la stibina con zolfo carbone e carbonato di soda. Il solfo-antimoniato si fa poi cristallizzare dalla sua soluzione in tetraedri giallastri facilmente alterabili, perchè si ricoprono alla superficie di uno strato giallo rossastro di pentasolfuro.

---

116. Bismuto. Bi = 208,0. — Il bismuto si trova allo stato nativo, e come solfuro nella *bismutina*. Si ottiene da questo facilmente allo stato metallico per la sua grande fusibilità.

È bianco argentino, splendente, di aspetto metallico, con leggera tinta giallastra; la sua densità è = 9,8; fonde a 270°, e col raffreddamento cristallizza. Alla temperatura ordinaria non si altera all'aria secca, si ossida bensì all'aria umida e al caldo; è attaccato e disciolto a freddo dall'acido nitrico, ed a caldo dall'acido solforico e lentamente anche dall'acido cloridrico.

Si associa coi metalli formando leghe facilmente fusibili; è conosciuta sopra tutte la lega di Darcet fatta con bismuto (49 p.), piombo (30 p.) e stagno (21 p.) che fonde sotto a 100°. [1]

I suoi composti lo ravvicinano da un lato ai metalli, dall'altro alcun poco ai metalloidi, giacchè somiglia molto all'arsenico e all'antimonio, coi quali ha uguale la valenza, di fronte agli alogeni ed all'ossigeno.

117. Ossidi e idrati del bismuto. — Scaldando all'aria per lungo tempo il bismuto fuso, o calcinando il nitrato basico, si ottiene il ***triossido*** od *ossido bismutico* Bi_2O_3, che ha proprietà basiche e sciogliesi negli acidi formando i *sali di bismuto.*

Scaldando a 120°-130° l'acido bismutico si ottiene il ***pentossido*** Bi_2O_5 polvere rosso-bruna, pesante, insolubile in acqua, assai instabile, la quale per riscaldamento a temperatura superiore a 300° convertesi in una polvere rossastra che è una modificazione allotropica del triossido. Il pentossido ha carattere di anidride acida; cogli acidi ha comportamento di *perossido.* Il *protossido* di bismuto BiO ed il *biossido* BiO_2 non sono noti con sicurezza.

Il precipitato bianco ottenuto nelle soluzioni bismutiche con una soluzione alcalina a freddo, è un ***idrato di bismuto*** $Bi(OH)_3$ che scaldato a 100° perde una molecola di acqua convertendosi in *metaidrato* BiO(OH). Entrambi questi idrati hanno funzione basica, come l'ossido Bi_2O_3 a cui corrispondono, si combinano cioè gli acidi formando i sali bismutici: questi sali però con acqua si idrolizzano e dànno origine ai corrispondenti *sali basici* generalmente insolubili.

Ossidando l'idrato bismutico col cloro, si ottiene l'***acido bismutico*** $HBiO_3$, polvere rosso-scarlatta poco attaccabile dagli acidi, il cui sale potassico $KBiO_3$, si ottiene anche sottoponendo all'elettrolisi una soluzione caldissima di potassa caustica (dens. 1,43) e cloruro potassico, nella quale si trovi sospeso del triossido di bismuto. Il *bismutato di potassio* precipita al polo positivo; e il composto ottenuto, bollito con acido nitrico fornisce acido bismutico.

118. Sali di bismuto. - **Nitrati di bismuto** = $Bi(NO_3)_3$. — Sciogliendo il bismuto nell'acido nitrico si ottiene questo nitrato, che dalla soluzione può aversi cristallizzato con 5 molecole di acqua.

Aggiungendo acqua ad una soluzione concentrata di nitrato di bismuto, si precipita una sostanza bianca, che è *nitrato basico* di bismuto, conosciuto, sotto il nome di ***magistero di bismuto***, di composizione diversa secondo la quantità di acqua con cui è ottenuto; e che è probabilmente un miscuglio dei nitrati basici $Bi(NO_3)_2OH$; $Bi(NO_3)(OH)_2$ e $(BiO)NO_3$.

Solfato di bismuto = $Bi_2(SO_4)_3$. — Il bismuto nello sciogliersi nell'acido solforico produce una massa bianca, amorfa, di solfato di bismuto, che coll'acqua forma un sale basico poco solubile = $Bi_2(OH)_4SO_4$.

Cloruro di bismuto = $BiCl_3$. — Si forma trattando il bismuto col cloro gassoso, e anche sciogliendo il bismuto metallico nell'acqua regia. È solido,

[1] Altre leghe molto fusibili sono le seguenti: La lega di Newton, 8 p. di bismuto, 5 p. di piombo e 3 p. di stagno, fusibile a 94°,5; lega di Rose, 2 p. di bismuto, 1 p. di piombo, 1 p. di stagno, fusibile a 93°,7; lega di Wood, 4 p. di bismuto, 2 p. di piombo, 1 p. di stagno, 1 p. di cadmio, fusibile a 60°,5.

bianco, deliquescente; [illegible] formandosi in *ossicloruro* di bismuto ($BiOCl$).

Solfuro di bismuto = Bi_2S_3. — Si può ottenere [illegible] *bismutina* naturale, facendo scaldare zolfo e [illegible]; e per azione dell'idrogeno solforato [illegible] sali di bismuto, sotto forma di polvere nera, solubile in HNO_3 diluito e caldo. Non forma solfosali coi solfuri alcalini.

È noto anche un bisolfuro Bi_2S_2 che si ottiene facendo fondere pesi equimolecolari dei due elementi e raffreddando rapidamente la massa.

Si riconoscono i composti del bismuto dal loro modo di comportarsi coll'acqua, colla quale dànno luogo a precipitazione di composti basici, bianchi, insolubili, e al facile annerimento con cui vanno soggetti per l'azione dell'idrogeno solforato, che forma con essi il solfuro Bi_2S_3), che è insolubile nei solfuri alcalini. Cogli *stanniti alcalini* (v. stagno) dànno un precipitato nero di bismuto metallico.

119. Elementi rari appartenenti a questo gruppo. — A questo gruppo di elementi ora studiato si collegano anche il *vanadio*, il *niobio* ed il *tantalio*, in cui pure il carattere metallico cresce col crescere del peso atomico.

Vanadio. V = 51,0. — Trovasi in alcuni minerali di ferro e nella *vanadite* che è vanadato di piombo. Forma diversi cloruri: VCl_2, VCl_3, VCl_4 e VCl_5 ed un ossicloruro $VOCl_3$, che si comporta coll'acqua come l'ossicloruro di fosforo $POCl_3$.

Anche il pentossido V_2O_5 ha somiglianza coll'anidride fosforica, formando gli acidi *ortovanadico* H_3VO_4 e *metavanadico* HVO_3.

Il metavanadato ammonico (NH_4VO_3) serve a separare il vanadio dai suoi minerali; per riscaldamento fornisce anidride vanadica V_2O_5. Forma pure due ossidi inferiori V_2O_3 e VO dai quali derivano rispettivamente sali *vanadici* ($V^{\cdot\cdot\cdot}X'_3$) e sali *vanadosi* ($V^{\cdot\cdot}X'_2$).

Il **Niobio** o **Columbio.** Nb = 93,5 ed il **Tantalio** Ta = 181,5 formano pentacloruri $NbCl_5$ e $TaCl_5$ che sono volatili e comportansi coll'acqua come il pentacloruro di fosforo, dando i rispettivi ossiacidi.

Formano anche pentafluoruri NbF_5 e TaF_5, che dànno coi fluoruri alcalini sali doppi $NbF_5.2KF$ e $TaF_5.2KF$, che vengono impiegati per la separazione di questi elementi.

Le anidridi niobica Nb_2O_5, e tantalica Ta_2O_5; combinandosi colle basi formano i sali dell'acido niobico (H_3NbO_4) e tantalico (H_3TaO_4). Il niobio libero può ottenersi scaldando nel forno elettrico l'anidride niobica con alluminio: è inattaccabile dagli acidi e rassomiglia per caratteri fisici al boro e al silicio.

Il tantalio metallico si ottiene riducendo i suoi ossidi con carbone in corrente di idrogeno. Fonde a 2850° ed in fili sottilissimi si impiega ora per lampade a incandescenza elettrica, invece dei vecchi filamenti di carbone.

Riepilogo del gruppo dell'azoto. — Se si passano in rassegna le proprietà degli ultimi cinque elementi studiati — azoto, fosforo, arsenico, antimonio e bismuto — e se si confrontano la composizione e le proprietà dei loro composti coll'idrogeno, col cloro, coll'ossigeno e collo zolfo, si riconosce (analogamente a quanto abbiamo visto per gli altri gruppi di elementi studiati) la parentela, per modo di dire, che essi hanno fra loro.

L'energia di combinazione verso l'idrogeno è gradatamente decrescente, sicchè l'ammoniaca è composto assai più stabile dell'idrogeno fosforato ad arseniato, e questo dell'idrogeno antimoniato, che neppure è conosciuto allo stato di purezza. Il bismuto poi non si unisce altrimenti all'idrogeno, ed in esso le proprietà metalliche hanno preso assoluto sopravvento.

Il loro carattere metallico, al contrario, cresce coll'aumentare del peso atomico: è infatti minimo nell'azoto (14) gassoso e completamente non metallico; massimo nel bismuto (208) che fra tutti è il più denso, e che ha aspetto e molte proprietà dei metalli.

Dallo studio delle loro combinazioni idrogenate si rileva che sono trivalenti, però nelle combinazioni contenenti cloro e ossigeno possono funzionare come trivalenti e come pentavalenti.

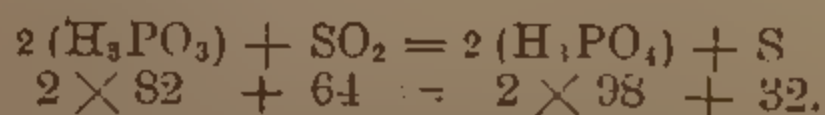
Il tipo dei composti coll'idrogeno è $R^{III}H_3$; gli ossidi sono specialmente del tipo $R_2^{III}O_3$ ed $R_2^{V}O_5$, cui corrispondono acidi (o idrati) del tipo $R^{III}(OH)_3$ ed $R^{V}O(OH)_3$ che hanno tendenza a perdere acqua trasformandosi nei metacomposti $R^{III}O(OH)$ ed $R^{V}O_2(OH)$, ed in composti intermedî.

Del pari variano con regolarità evidente le proprietà fisiche, come può osservarsi dal seguente specchio:

	Azoto (N)	Fosforo (P)	Arsenico (As)	Antimonio (Sb)	Bismuto (Bi)
Peso atomico	14,01	31,04	74,96	120,2	208,0
Peso spec. (acqua = 1)	0,885 (liq.)	1,8 — 2,3	4,7 — 5,7	6,7	9,8
Punto di fusione	— 210°	+ 44°,4	500°	630°	269°
» » ebollizione	— 195°,4	+ 290°	—	1440°	1420°

Esercizi e problemi. — *Quant'è l'acido fosforico, che si può ottenere da 67 gr. di acido fosforoso, per l'azione dell'anidride solforosa?*

Facendo agire in modo opportuno sull'acido fosforoso l'anidride solforosa, si precipita zolfo, e formasi acido fosforico conforme l'equazione:

$$2\,(H_3PO_3) + SO_2 = 2\,(H_3PO_4) + S$$
$$2 \times 82 \quad + 64 \quad = \quad 2 \times 98 \quad + 32.$$

In tal modo veniamo a conoscere che per mezzo dell'anidride solforosa, 82 gr. di acido fosforoso possono produrre 98 gr. di acido fosforico; perciò 67 gr. di acido fosforoso ne produrranno $\frac{98 \times 67}{82}$ = gr. 80,07.

Quesiti da risolvere. — *a*) Quanto fosforo è contenuto in gr. 25 di anidride fosforica?

b) Quanta anidride fosforica vi è in 60 gr. di fosfato monocalcico?

c) Quanta in gr. 49 di acido pirofosforico?

d) Quanta in gr. 35 di acido fosforico ordinario (orto)?

e) Per ottenere kg. 1,780 di acido nitrico quanto nitrato sodico occorre?

f) Quanto azoto vi è in 16 litri di protossido di azoto?

g) Scomponendo con la quantità di acqua strettamente necessaria 60 gr. di pentacloruro di fosforo, quanto ossicloruro se ne ottiene? e finalmente quanto acido metafosforico potrà aversene?

X. — Carbonio e suoi composti.

120. **Carbonio.** C — 12. — È uno di quegli elementi che allo stato di libertà presentasi in diversi ***stati allotropici***, distinti per differenti proprietà fisiche e dotati di diversa energia di combinazione. Nello stato di ***diamante*** è trasparente, senza colore, o con colori dipendenti da tracce d'impurità, ha indice di rifrazione elevatissimo ($n = 2{,}42$), ed è il corpo più duro che si conosca; è cristallizzato in forme monometriche; a temperatura elevata rigonfia e diviene grigio, in atmosfera di ossigeno, al disopra di 700°, brucia, dando origine ad anidride carbonica (CO_2). Il diamante è rarissimo; trovasi al Brasile, nell'India, a Borneo e al Capo di Buona Speranza.

Moissan è riuscito ad ottenere dei piccolissimi diamanti artificiali, saturando nel forno elettrico il ferro liquido con carbone puro, ottenuto dalla carbonizzazione dello zucchero. La massa fusa viene colata nella cavità interna di un blocco di rame (di cui viene immediatamente chiuso il foro con un adatto tappo di rame), che viene poi raffreddato rapidamente gettandolo nell'acqua. Il carbonio, che si libera dal ferro per raffreddamento, è così sottoposto ad enorme pressione, ed in tali condizioni formansi piccoli cristalli di carbonio, identici per durezza e forma cristallina ai diamanti naturali.

Nello stato di ***grafite*** presentasi untuoso al tatto, è quasi nero e lucido, lascia traccia di sè sui corpi sui quali si frega; trovasi in masse amorfe lucenti ed anche cristallizzato in tavole, almeno apparentemente, esagonali. Si può ottenere artificialmente in minutissimi cristalli sciogliendo il carbone nel ferro liquefatto e facendo raffreddare lentamente la massa fusa. [1] Trovasi specialmente a Ceylan, al Brasile, in Scozia, in Germania ed anche in Italia; si usa per fare la matita dei *lapis*, per farne *crogiuoli* infusibil, come lubrificante, per verniciare ferro e ghisa, ecc.

Scaldando la grafite con un miscuglio di clorato potassico ed acido nitrico concentrato, essa dà origine ad una sostanza gialla, cristallina, che contiene carbonio, idrogeno ed ossigeno, ed è detta *acido grafitico:* questa sostanza scaldata si decompone con esplosione formando un grandissimo volume di carbone amorfo finamente diviso.

Nello stato di ***carbone amorfo*** è nero, opaco e ha differente apparenza e struttura secondo la sostanza da cui deriva.

Si prepara infatti da quasi tutte le sostanze organiche sottoposte a forte riscaldamento fuori del contatto dell'aria. Questo carbone ha quindi aspetto differente se è ottenuto dal legno o dalle ossa, o si è

---

[1] Si fabbrica oggi in grande con un processo industriale dovuto al Acheson (come prodotto secondario nella preparazione del carburo di silicio), trasformando in grafite il *coke* di petrolio o l'*antracite* per forte riscaldamento in speciali forni elettrici. Serve per elettrodi, carbone da lampade, lapis, ecc.

naturalmente prodotto nelle viscere della terra (carbone fossile). Non è mai però in questi casi carbonio puro; ma contiene sempre intimamente combinati idrogeno, ossigeno, e talora anche azoto e zolfo; contiene inoltre una certa quantità di sostanze minerali che formano il residuo della combustione (cenere).

Il *carbone di legna* si ottiene ammucchiando le legna in una catasta conica (fig. 117) ricoperta di rami, foglie secche e terra battuta, nell'asse della quale mediante lunghi pali si lascia aperto uno sfogo superiore (O) che dicesi il camino. In basso si praticano alcune aperture per accendere il fuoco. Le legna ardono mediante l'aria che entra da questi fori, e dal camino si vede uscire un fumo prima bruno e poi chiaro. La corrente d'aria deve regolarsi per modo che non sia troppo viva; e quando si vede il fumo uscire chiaro dal camino, si chiudono tutte le aperture ed il fuoco si spegne. Quando il carbone amorfo deponesi in fina polvere per incompleta combustione dei suoi

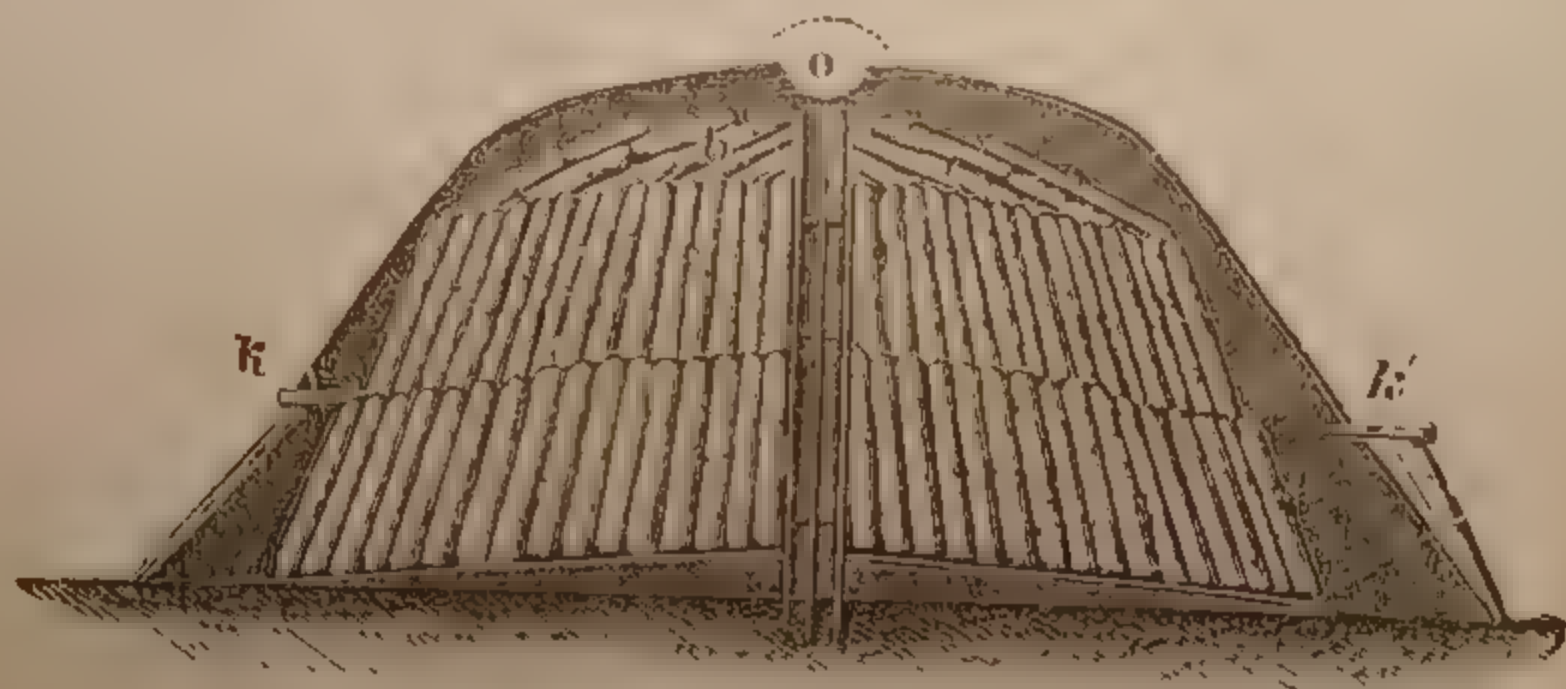



Fig. 117.

composti, dicesi *nero fumo*. Trovansi poi in natura residui vegetali carbonizzati (*carboni fossili*), che prendono il nome di *antracite, litantrace, lignite, torba* ecc. La descrizione particolareggiata delle varie specie di carbonío naturale spetta alla mineralogia: quindi non ci tratteniamo di più intorno ad esse.

Il *coke* si ottiene come residuo nella distillazione a secco dei carboni fossili, e si prepara anche espressamente con forni appositi, specialmente per uso metallurgico. È duro, spugnoso, conduce assai bene l'elettricità, e nel bruciare produce temperatura elevatissima.

Il carbone animale ottenuto dalla carbonizzazione di residui animali e specialmente dalle ossa in modo spiccatissimo delle proprietà assorbenti e decoloranti che possiede in grado minore anche ogni altra varietà di carbonio amorfo. Il vino, ad es., mescolato a carbone animale perde tutto il suo colore.

In tutti i suoi stati allotropici il carbonio conserva come soli caratteri costanti la difficile fusibilità, e la proprietà di bruciare producendo una medesima combinazione (CO_2), quando non faccia difetto l'ossigeno.

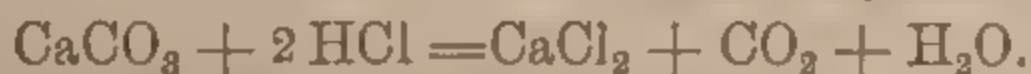
121. **Anidride carbonica.** — Già in questo stesso libro (pag. 158 e seg.) nel trattare dell'aria, abbiamo detto come l'anidride carbonica

esiste nell'aria atmosferica, e in quali proporzioni; è mestieri ora aggiungere che le sorgenti naturali di questo gas sono, la respirazione animale, la combustione del carbone, le fermentazioni e le mofete, o sorgenti di gas che si trovano qua e là nei terreni vulcanici, ecc.

Si può preparare, facendo bruciare del carbone sotto una campana capovolta sul mercurio e ripiena di gas ossigeno, disponendo l'esperienza come nella figura 85 a pag. 151.

Nei laboratorî si prepara l'anidride carbonica facendo agire in un apparecchio di Kipp — od in qualunque altro apparecchio a svolgimento di gas — un acido, per es. l'acido cloridrico, sul marmo in frantumi. Si produce una viva effervescenza, e il gas che si svolge si può raccogliere sull'acqua o sul mercurio.

La reazione avviene secondo lo schema seguente:

$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

È questo un gas senza colore e senza odore, di sapore piccante, acidulo, che non alimenta la respirazione nè la combustione, ed è più pesante dell'aria. La densità sua è di 1,529 rispetto all'aria; rispetto all'idrogeno è = 22, e quindi il suo peso molecolare è = 44. L'anidride carbonica è un gas assai stabile, che si può scomporre soltanto parzialmente per azione di temperature elevatissime (sopra 1300°), o di continuate scariche elettriche. Alla pressione di 36 atmosfere, ed a 0°, si condensa in un liquido mobile senza colore, del peso specifico di 0,94 (acqua = 1); al di sopra della temperatura di 31°,92 non può liquefarsi per nessuna pressione ed è questa la sua *temperatura critica*.

L'acqua a 0° scioglie volumi 1,797 di CO_2; a 15° soltanto un volume; e coll'aumentare della pressione aumenta in proporzione la solubilità del gas. Così a 10 atmosfere l'acqua scioglie 10 volumi di anidride carbonica. E questo non è che un caso speciale della legge di Henry riportata a pag. 15.

Le acque naturali (ad eccezione di alcune acque termali) contengono notevoli quantità di CO_2 disciolta. Artificialmente si preparano le soluzioni di questo gas, che diconsi acque gassose (*acqua di seltz*).

La soluzione acquosa di anidride carbonica si può considerare come una soluzione di acido carbonico, cioè del prodotto della riunione dell'anidride carbonica cogli elementi dell'acqua:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3.$$

Avvertasi che finora questo acido carbonico (H_2CO_3) non si è potuto isolare dalla sua soluzione; son però ben noti i suoi sali che diconsi carbonati, e da questi si deduce la sua costituzione.

Usi e produzione. — Si prepara industrialmente in forni dalla combustione del carbone coke in presenza di calcare, ottenendo per residuo la calce, e si separa per liquefazione dall'eccesso di azoto. Nell'evaporarsi, l'anidride carbonica liquida produce tale abbassamento di temperatura, che in parte si solidifica in una massa bianca nevosa. L'anidride carbonica liquida si prepara oggi in grande in molte fabbriche, e si commercia nei soliti cilindri di acciaio resistenti a forti pressioni, detti *bombe*. Serve come l'ammoniaca per le fabbriche da ghiaccio ed è anzi oggi a quella preferita; si usa inoltre nelle fabbriche di birra, di vini spumanti, di acque di seltz, nelle fabbriche di zucchero

per liberare dalla calce i succhi zuccherini, per la fabbricazione della soda Solway ed in metallurgia per ottenere i grandi getti d'acciaio senza soffiature.

La produzione, enormemente aumentata negli ultimi anni, oltrepassa in Germania le 30000 tonn. annue, in Francia circa la metà. In Italia nel 1915 si produssero q.li 22253 di CO_2 liquida per il valore di quasi un milione di lire. Nel periodo bellico la produzione si ridusse alquanto per deficienza di coke. Il prezzo variava da 35 a 50 centesimi al kg. secondo i luoghi e le quantità.

Cenno storico. — Per l'azione degli acidi diluiti sopra il marmo e sopra la magnesia e la potassa del commercio Giuseppe Black potè raccogliere nel 1757 un gas, che chiamò *aria fissa* e conobbe che era irrespirabile, e veniva assorbita dagli alcali caustici. Egli notò che il gas (o *aria fissa*) che si sviluppava dai tini in cui fermenta il mosto era identico a quello da lui preparato, e nello stesso anno dimostrò che il carbone bruciando nell'aria produce questo medesimo composto, che ottenne anche per altra via, cioè infuocando la pietra da calce e le altre terre somiglianti.

La teoria del flogisto allora universalmente diffusa fece sì che la maggior parte dei chimici di quel tempo contestasse la verità delle esperienze di Black, in specie quella che l'*aria fissa* unendosi con gli alcali caustici e con la calce viva fa perdere la loro causticità. Bergmann, chimico svedese, dimostrò mediante le carte di laccamuffa, che l'*aria fissa* di Black era un acido, e chiamò allora questo gas *acido aereo*; trovò che l'*acido aereo* (il gas silvestre di Van Helmont) è solubile nell'acqua e che la solubilità diminuisce coll'alzarsi della temperatura.

Lavoisier nelle sue esperienze per sottrarre agli ossidi metallici l'ossigeno per mezzo della riduzione col carbone, ottenne anche esso questa *aria fissa* che suppose fosse un composto di aria vitale (ossigeno) e carbonio. Nel 1775, poi dimostrò per via sintetica la composizione di questo gas, ripetendo la esperienza della combustione del diamante, che già avevano conseguito nel 1644 gli accademici del Cimento, Averani e Targioni a Firenze, e provando che il solo prodotto di questa combustione era appunto l'aria fissa, o come si dice oggi l'*anidride carbonica*, non diversa dal gas che si produce nella respirazione animale.

Composizione dell'anidride carbonica. — Per dimostrare la composizione dell'anidride carbonica bisogna far bruciare una determinata quantità di carbonio in un dato volume di ossigeno. In un apparecchio simile a quello della figura 77 (pag. 134) già impiegato allo scopo medesimo per determinare la sostituzione dell'SO_2: il volume dell'anidride carbonica formatasi, bruciando nell'interno dell'apparecchio un pezzetto di carbone, è uguale a quello dell'ossigeno impiegato alla sua formazione. Ora essendo rimasto lo stesso il volume dei due gas, per la legge di Avogadro, ciò significa che ogni molecola dell'ossigeno (O_2) dà origine a una molecola di anidride carbonica contenente pure 2 atomi di ossigeno. E siccome il rapporto in peso fra carbonio e ossigeno nell'anidride carbonica fu trovato da Dumas e Stass $= 3 : 8$, ed il peso molecolare dell'anidride carbonica dedotto dalla sua densità è $= 44$ è evidente che in essa si trovano 12 parti di carbonio e 32 parti di ossigeno (O_2), ossia un atomo di carbonio e due di ossigeno, essendo appunto $= 12$ il più piccolo peso di carbonio che si trova nel volume normale dei composti gassosi di questo elemento. L'anidride carbonica si rappresenterà perciò con la formola:

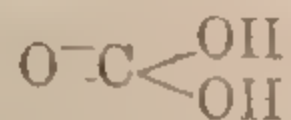
$$O=C=O, \text{ ovvero: } O>C<O$$

essendo il carbonio elemento tetravalente.

La soluzione acquosa dell'anidride, o più correttamente dell'***acido carbonico***, reagisce leggermente acida alle carte probatorie. Per dis-

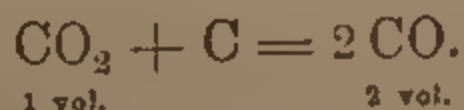
seccazione le carte riprendono il loro colore, scomponendosi l'H_2CO_3 in CO_2 e H_2O, le quali entrambe si volatilizzano.

L'anidride carbonica è assorbita dagli idrati alcalini, come ora diremo più diffusamente, e forma con essi, composti che diconsi *carbonati*. L'acido carbonico (H_2CO_3) rappresentato dalla formula di costituzione:

$$O=C<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

contenendo 2 atomi di idrogeno (oppure più esattamente 2 ossidrili), agisce come acido bibasico e forma due serie di sali (v. poi i *carbonati*). È poco energico perchè pochissimo dissociato in $H^{\cdot} \ldots HCO_3'$.

L'anidride carbonica, secondo quanto abbiamo detto, ha grande importanza in natura; ed è, come insegna lo studio della fisiologia animale e vegetale, il prodotto della respirazione di tutti gli esseri viventi, e viene assimilata dalle piante, che ne fissano il carbonio e ne pongono in libertà l'ossigeno.

122. **Ossido di carbonio** $= CO$. — Abbiasi in un gazometro una quantità misurata di anidride carbonica, e si costringa a passare per una canna di vetro, difficilmente fusibile, la quale contenga carbone arroventato, disposta su di un fornello. Il carbone brucia a spese dell'ossigeno dell'anidride carbonica, e il gas che esce dalla canna, raccolto in una campanella graduata o in un secondo gazometro, si vedrà facilmente che ha proprietà e composizione diversa; e si riconosce nell'atto stesso della sua preparazione che è ben diverso dalla anidride carbonica, perchè è gas che brucia con fiamma azzurra. A questo nuovo composto si dà il nome di ***ossido di carbonio***. Se nel fare l'esperienza si tiene conto del volume di anidride carbonica occorsa e del volume dell'ossido di carbonio prodotto, si troverà che il volume di quest'ultimo gas è doppio del volume primitivo dell'anidride carbonica. Si ha cioè che:

$$\underset{1\ \text{vol.}}{CO_2} + C = \underset{2\ \text{vol.}}{2\,CO}.$$

Si produce comunemente questo gas, ogni qualvolta l'anidride carbonica, che è l'unico prodotto di combustione del carbonio, si trova in presenza di un eccesso di carbone riscaldato ad alta temperatura, come avviene nei fornelli dove è accumulato molto carbone; e le fiammelle azzurre che da questi si elevano fanno conoscere che si è formato questo gas. Il prodotto della sua combustione è anidride carbonica.

L'ossido di carbonio, si ottiene anche calcinando gli ossidi metallici col carbone:

$$ZnO + C = CO + Zn.$$

Nei laboratorî si prepara da un acido di origine vegetale (l'acido ossalico), che conosceremo a tempo opportuno, per azione dell'acido solforico. L'acido solforico scompone l'acido ossalico e ne svolge CO

e CO_2. L'anidride carbonica si fa assorbire da una soluzione di soda o potassa caustica; il CO si raccoglie sull'acqua:

$$\underset{\text{acido ossalico}}{H_2C_2O_4} = H_2O + CO_2 + CO.$$

(sotto CO_2 e CO: [illegible])

Si può determinare la composizione dell'ossido di carbonio anche per via eudiometrica, introducendo in una campanella di un eudiometro con mercurio (fig. 118) 100 c. c. di ossido di carbonio e 50 c. c. di ossigeno. Quando si faccia scoccare la scintilla si nota, a temperatura e pressione ridotte alle condizioni iniziali, che il volume del gas formato si è contratto fino a 100 c. c. Introducendo allora nella campana dell'eudiometro una pallina di potassa caustica, questa assorbe completamente il gas, e il mercurio riempie del tutto la campanella.

Fig. 118.

Se ne deduce che 2 volumi di CO_2 sono prodotti da 2 volumi di CO, più 1 volume di O, ossia che:

$$\underset{2\text{ vol.}}{2\,CO} + \underset{+1\text{ vol.}}{O_2} = \underset{2\text{ vol.}}{2\,CO_2}.$$

L'ossido di carbonio è un gas senza colore e senza odore, molto difficilmente coercibile. Ha la densità = 0,9674 quindi il suo peso molecolare è = 28, e la sua formola è = CO. Contiene 57,13 % di ossigeno e 42,87 % di carbonio. Non alimenta la combustione, ma brucia esso stesso con fiamma azzurrognola, come già abbiamo detto, combinandosi coll'ossigeno. Misto poi in giuste proporzioni con ossigeno (2 vol. CO + 1 vol. O_2), la combinazione avviene con violenza tale, che si ha esplosione.

Al calor rosso nascente si dissocia in carbonio e anidride carbonica giusta la equaz. $2\,CO = C + CO_2$. Riduce molti ossidi metallici (Fe_2O_3, CuO) a temperatura elevata.

È quasi insolubile nell'acqua; è irrespirabile, velenosissimo ed anche in piccola dose riesce deleterio.

Gas povero o gas d'acqua. — Facendo passare il vapore d'acqua sopra il carbone rovente sopra 1000°, si ottiene un miscuglio di idrogeno ed ossido di carbonio (*gas d'acqua*) giusta l'equazione: $H_2O + C = CO + H_2$, mentre a temperatura più bassa si produce un misto di anidride carbonica, ossido di carbonio e idrogeno (*gas povero*): $2\,C + 3\,H_2O = CO_2 + CO + 3\,H_2$.

Questa miscela è detta *gas povero* o *gas d'acqua*, ed è largamente utilizzato per riscaldamento, per forza motrice con speciali motori a gas, e per illuminazione. A questo ultimo scopo, poichè il gas povero non brucia con fiamma luminosa, o si carica di vapori di idrocarburi (carburazione) facendolo passare nella benzina, ovvero si impiega per illuminazione a incandescenza colle ben note reticelle sistema Auer. Occorrono però speciali cautele per la grande venefìcità dell'ossido di carbonio.

123. Ossicloruro di carbonio. — Mescolando volumi eguali di cloro e ossido di carbonio si ottiene una combinazione che vien detta *cloruro di carbonile* o *ossicloruro di carbonio*, conosciuta già sotto il nome di *fosgeno*. Questo composto ha una densità, che è eguale alla somma delle densità dell'ossido di carbonio e del cloro: la sua formola deve essere adunque, $CO + Cl_2 = COCl_2$. È un gas che si condensa col ghiaccio in un liquido senza colore che bolle a 8°,2, e con l'acqua si scompone in CO_2 e $2HCl$. È fortemente venefico e fu usato come *gas asfissiante* nell'ultima guerra!

La formazione di questo composto dimostra, che l'ossido di carbonio si comporta come un *radicale*, [1] cioè come l'ossidrile (OH), come il fosforile (PO), capace di combinarsi direttamente con O, con Cl_2, ecc. come, in ragione della rispettiva valenza, fanno i *resti* delle molecole) detti altrimenti *radicali*. A differenza di quelli però il *carbonile* esiste anche allo stato di libertà.

L'ossido di carbonio si deve ritenere come un composto *non saturo*, in cui cioè soltanto due delle quattro affinivalenze del carbonio sono soddisfatte.

Ossisolfuro di carbonio $= COS$. — L'ossido di carbonio è capace di unirsi oltre che con l'ossigeno e cogli alogeni, anche con lo zolfo. Infatti facendo passare vapori di zolfo e ossido di carbonio per un tubo arroventato, si ottiene un gas che è *ossisolfuro di carbonio.* Questo gas ha odore che rammenta l'idrogeno solforato; brucia con fiamma azzurra, si scioglie nell'acqua come l'anidride carbonica, ed è assorbita dagli alcali caustici.

In soluzione acquosa in capo ad alcune ore si scompone in anidride carbonica e idrogeno solforato:

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S.$$

124. Solfuro di carbonio $= CS_2$. — Lampadius, nel 1796 otteneva per la prima volta questo composto distillando una torba contenente della pirite o solfuro di ferro.

Fig. 119.

Si può ottenere il solfuro di carbonio, per sintesi diretta dei suoi elementi, arroventando del carbone in una canna e facendo entrare

---

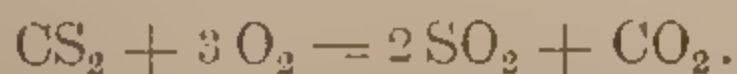
[1] A questo radicale si dà il nome di *carbonile* perchè deriva dall'acido carbonico per perdita di due ossidrili (Cfr. *solforile, nitrosile, fosforile,* ecc.).

in essa da una parte di tratto in tratto dei pezzetti di zolfo: dalla parte opposta distilla il solfuro di carbonio, che vuol essere raccolto sotto l'acqua perchè molto volatile.

Oggi si prepara in grandi quantità in storte di terra refrattaria o di ghisa piene di carbone, scaldate entro forni in muratura, nelle quali si getta a poco a poco dello zolfo.

Il solfuro distilla e si condensa sotto l'acqua. Gli apparecchi adoperati sono simili a quello rappresentato nella figura 119, costituito da due *storte* cilindriche verticali, e da una serie di tubi raffreddati all'esterno con acqua per condensare il solfuro di carbonio.

Il solfuro di carbonio è un liquido mobilissimo, senza colore, molto rifrangente, e facile a incendiarsi. Ha odore penetrante e nauseante se non è purissimo; è più pesante assai dell'acqua (densità = 1,261) e si ottiene ordinariamente sotto questa per evitare la facile sua volatilizzazione. Bolle a 46°. Detona misto ad ossigeno dando luogo a produzione di anidride solforosa e carbonica:

$$CS_2 + 3\,O_2 = 2\,SO_2 + CO_2.$$

È quasi insolubile nell'acqua. È ottimo solvente di molte sostanze, quali per esempio lo zolfo, il fosforo, le resine, il caoutchou, i grassi ecc.; perciò è largamente usato nelle industrie. Nell'agricoltura usasi per combattere la *filossera* della vite, la *carie* del grano e per distruggere altri insetti nocivi.

Per la sua composizione è da condiderarsi come paragonabile all'anidride carbonica, e può a buon dritto chiamarsi *anidride solfocarbonica*.

Infatti i due composti non differiscono per la loro chimica composizione se non per la sostituzione di zolfo a ossigeno, e chimicamente si comportano in modo analogo. L'analogia del resto apparisce evidente solo che si confrontino le loro formole:

$O{=}C{=}O$	$S{=}C{=}S.$
anidride carbonica	solfuro di carbonio

125. Carbonati e solfocarbonati. — Si possono formare i carbonati per la riunione dell'anidride carbonica cogli ossidi metallici come già vedemmo a proposito di altri sali:

$$CO_2 + K_2O = K_2CO_3$$
$$SO_3 + K_2O = K_2SO_4.$$

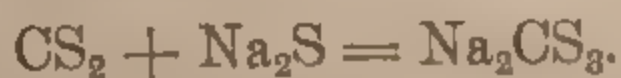
I ***carbonati*** si ammette derivino dall'***acido carbonico*** (H_2CO_3), non conosciuto in stato di libertà, che però esiste allo stato di soluzione nell'acqua, e che già dicemmo bibasico, può dar quindi origine a due serie di sali e sono conosciuti infatti due carbonati, come già si ebbero a rammentare due solfati, e tre fosfati dei diversi metalli. Così per es. del potassio si conosce un carbonato che dicesi *neutro* K_2CO_3, e un carbonato *acido* (o bicarbonato) $KHCO_3$.

I carbonati alcalini sono solubili nell'acqua, ed hanno reazione alcalina. (1) I carbonati neutri insolubili di molti metalli, si sciolgono nell'acqua carica di acido carbonico, trasformandosi in carbonati acidi. I carbonati in genere al calore si decompongono (tranne gli alcalini), in anidride carbonica e ossido metallico; trattati cogli acidi producono effervescenza, svolgendo l'anidride carbonica gassosa.

La descrizione dei singoli carbonati metallici sarà fatta in occasione della trattazione dei composti di ciascun metallo.

In modo analogo ai carbonati sono formati i ***solfocarbonati***, i sali cioè dell'***acido solfocarbonico*** o *tritiocarbonico* — H_2CS_3.

Anche i solfocarbonati si formano come i carbonati per la unione dell'anidride solfocarbonica (solfuro di carbonio), con i solfuri metallici:

$$CS_2 + Na_2S = Na_2CS_3.$$

I solfocarbonati sono, come i carbonati corrispondenti, insolubili per la maggior parte, tranne gli alcalini. Riscaldati, fondono prima di decomporsi. Le soluzioni diluite dei solfocarbonati alcalini lentamente si decompongono in carbonati e idrogeno solforato:

$$K_2CS_3 + 3\,H_2O = K_2CO_3 + 3\,H_2S.$$

L'acido cloridrico diluito precipita dalle soluzioni dei solfocarbonati, l'acido solfocarbonico (H_2CS_3) in forma di un olio giallo-bruno che facilmente si scompone.

126. **Tetracloruro di carbonio** $= CCl_4$. — Si ottiene industrialmente trattando il solfuro di carbonio con cloro gassoso (un poco di iodio favorisce la clorurazione), che forma CCl_4 e S_2Cl_2, che si separano per distillazione. $CS_2 + 3\,Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$. (2) È liquido di odore grato, caratteristico, che bolle a 76°; dens. = 1,59 a 20°. Ottimo solvente dei grassi, di molte resine e delle essenze, sostituisce vantaggiosamente il solfuro di carbonio, l'etere e la benzina poichè non è infiammabile, ma anzi, misto a liquidi molto infiammabili, toglie loro la proprietà di accendersi. Non ha azione sull'acqua a freddo; scaldato però con quella alta temperatura in tubo chiuso si formano CO_2 ed HCl.

127. **Carburi metallici.** — Il carbonio scaldato ad elevatissima temperatura con alcuni metalli, o coi loro ossidi, vi si combina direttamente formando composti che diconsi ***carburi***. Così il *carburo di calcio* si ottiene scaldando nel forno elettrico ossido di calcio e carbone, giusta l'equazione:

$$CaO + 3\,C = CaC_2 + CO.$$

---

(1) Ciò avviene perchè essendo questi sali molto dissociati — mentre l'acido lo è pochissimo — gli ioni CO''_3 presenti nella soluzione hanno tendenza ad unirsi agli $H^{\cdot}$-ioni dell'acqua, e restano perciò liberi gli ioni OH' che impartiscono al liquido reazione alcalina (v. pag. 144).

(2) In presenza di ferro (che agisce cataliticamente) formasi solo CCl_4 per la reazione: $CS_2 + 2\,S_2Cl_2 = CCl_4 + 6\,S$.

Il carburo di calcio si presenta sotto forma di una massa minutamente cristallina, di color grigio scuro, avidissima di acqua.

Simili al precedente, ma meno usati, sono il carburo di stronzio (SrC_2) e di bario (BaC_2), che si preparano nello stesso modo.

Anche il carburo d'alluminio Al_4C_3 si decompone in presenza di acqua. Assai più stabili sono i carburi di altri metalli, come il carburo di ferro, che esiste nella ghisa e nell'acciaio.

128. **Cianògeno.** — Se si fa traversare del gas azoto per un tubo di porcellana arroventato, entro al quale si trovi una mescolanza di carbone e potassa, e se la materia dopo il raffreddamento si tratta con alcol, si ottengono cristalli cubici di una sostanza che dicesi *cianuro potassico*, ed è formato da potassio, carbonio e azoto, conforme la formola KCN. Evidentemente in quelle condizioni l'azoto si unisce col carbonio, e siccome questo elemento è tetravalente mentre l'azoto funziona da trivalente, il gruppo $-C\equiv N$, presentando una valenza non soddisfatta, costituisce un radicale monovalente, che si può unire col potassio per formare il cianuro potassico: $K-C\equiv N$.

Questo radicale (CN) si chiama ***cianogeno***, e *cianici* si dicono tutti i composti che lo contengono.

I composti del cianogeno spiegano molta analogia con quelli del cloro, del bromo, dello iodio: infatti (CN) tiene il posto di 1 atomo di Cl, o di Br, o di I, come vedesi confrontando i composti seguenti:

cloruro di potassio $= KCl$; ioduro di potassio $= KI$;
bromuro di potassio $= KBr$; cianuro di potassio $= K(CN)$.

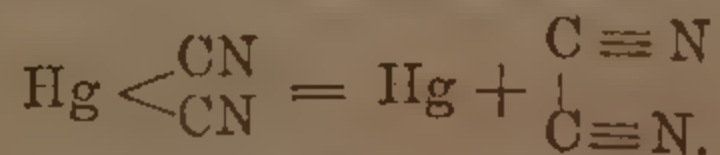
Il potassio (che come dicemmo brucia nel cloro) brucia anche nel cianogeno, formando cianuro di potassio.

Inoltre come dai cloruri l'acido solforico fa svolgere gas acido cloridrico, così dai cianuri con acido solforico si ottiene *acido cianidrico* libero:

$$H_2SO_4 + K(CN) = KHSO_4 + H(CN) \text{ (acido cianidrico).}$$

Il *cianogeno libero* $= C_2N_2$ oppure ($NC-CN$), allo stato di libertà è un gas senza colore, venefico, del peso specifico di 1,806 (aria $= 1$). A 4 atmosfere divien liquido, e così pure alla pressione ordinaria, purchè si raffreddi al disotto di -21°: a $-34^\circ,4$ cristallizza. Si scioglie in 4,5 volumi di acqua e in 25 volumi di alcol.

Si ottiene scaldando il cianuro di mercurio in una piccola storta, e raccogliendo sul mercurio il gas disseccato:

$$Hg<^{CN}_{CN} = Hg + \begin{matrix} C\equiv N \\ | \\ C\equiv N. \end{matrix}$$

La molecola del cianogeno, come risulta dalla densità, si compone di 2 gruppi CN, a similitudine della molecola del cloro che è Cl_2; quindi si può rappresentare con la formola di struttura sopra assegnatagli.

Il cianogeno brucia con fiamma rosso-violetta producendo anidride carbonica ed azoto:

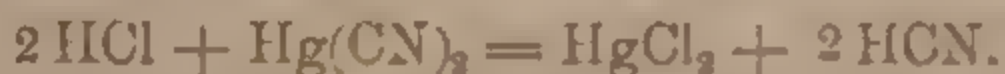
$$C_2N_2 + 2O_2 = 2CO_2 + N_2.$$

129. Acido cianidrico *od acido prussico* = HCN. — Esiste nell'acqua distillata delle mandorle amare e delle foglie di lauro ceraso; nel primo caso proviene dalla scomposizione di una sostanza speciale, che dicesi *amigdalina*, mercè l'intervento dell'acqua, e di una specie di fermento come vedremo meglio in seguito.

L'acido cianidrico è gassoso che ha forte odore di mandorle amare; brucia con fiamma violacea. Esso liquefà facilmente; ridotto liquido bolle a 26°; a — 14° cristallizza; si scioglie nell'acqua e nell'alcool in ogni proporzione; la sua soluzione acquosa si altera spontaneamente, dando origine ad acido formico, ammoniaca e materie brune, amorfe, insolubili. Nell'oscurità e in presenza di piccole quantità di qualche acido minerale si conserva più a lungo.

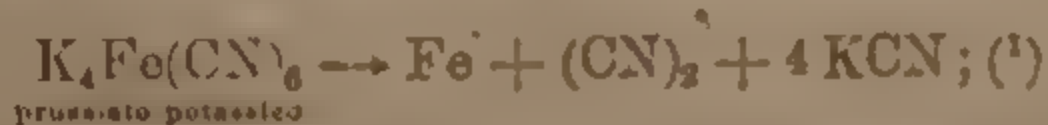
È velenosissimo: respirato allo stato gassoso produce morte istantanea; in piccole quantità ha preziose proprietà terapeutiche, e a tale scopo si usa in soluzione diluitissima.

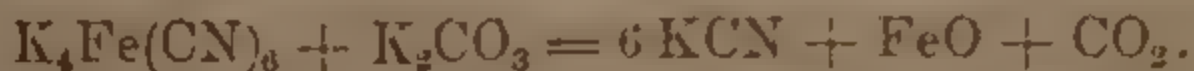
Si ottiene privo di acqua, come fece per primo Gay-Lussac, facendo reagire l'acido cloridrico gassoso sul cianuro di mercurio:

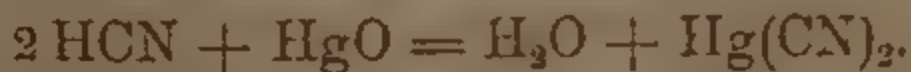
$$2\,HCl + Hg(CN)_2 = HgCl_2 + 2\,HCN.$$

Più facilmente si prepara la sua soluzione, facendo agire acido solforico — diluito con doppio volume di acqua — sopra il *ferrocianuro di potassio* o *prussiato giallo di potassio.*

I sali dell'acido cianidrico si dicono ***cianuri***, e anche questi sono tutti velenosi.

Il ***cianuro potassico*** — KCN è cristallizzato in cubi, solubile nell'acqua e deliquescente, si ottiene infuocando il ***prussiato potassico*** (o *prussiato giallo*) del commercio, lisciviando la massa ed evaporando fino a cristallizzazione:

$$\underset{\text{prussiato potassico}}{K_4Fe(CN)_6} \longrightarrow Fe + (CN)_2 + 4\,KCN\,;\ (^1)$$

o meglio fondendo questo composto con carbonato potassico:

$$K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 6\,KCN + FeO + CO_2.$$

Il ***cianuro di mercurio*** = $Hg(CN)_2$, si ottiene per l'azione dell'acido cianidrico sull'ossido mercurico:

$$2\,HCN + HgO = H_2O + Hg(CN)_2.$$

Si prepara anche per doppia scomposizione, facendo reagire il *prussiato giallo* con solfato mercurico.

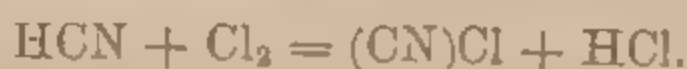
La maggior parte dei cianuri dei metalli pesanti si combinano col cianuro di potassio a formare composti complessi, in cui il solo potassio funziona da metallo (*catione*); mentre il metallo pesante col cianogeno, forma un *anione* complesso, che non dà più cogli ordinarî reattivi le reazioni caratteristiche di questo elemento. Per es.: il cia-

---

(1) Una parte del ferro rimane però combinata a carbonio. Il prussiato giallo è il composto dal quale si ottengono tutti gli altri composti del cianogeno (v. Ferro).

nuro di rame col cianuro di potassio forma un cianuro complesso da cui l'idrogeno solforato non precipita più il rame allo stato di solfuro. (Vedi: *cianuro ramoso.*)

130. Altri composti del cianogeno. — **Cloruro di cianogeno** = CNCl. Si ottiene, a somiglianza di altri composti degli alogeni col cianogeno, per l'azione del cloro sui cianuri, o si può preparare anche facendo gorgogliare cloro gassoso nell'acido cianidrico acquoso (20 % di HCN) fortemente raffreddato:

$$HCN + Cl_2 = (CN)Cl + HCl.$$

Il cloruro di cianogeno è un liquido, che cristallizza a — 5° e bolle a + 15°,5; è poco solubile e più pesante dell'acqua, solubile nell'alcol o nell'etere. Ha odore irritante, ed è tossico.

L'ammoniaca lo muta in un composto che chiamasi **cianammide** perchè formata dal radicale (CN) cianogeno, unito al radicale ammidico NH_2 (v. pag. 113)

$$CNC + 2\,NH_3 = \underset{\text{cianammide}}{CN.NH_2} + NH_4Cl.$$

Il cloruro di cianogeno chiuso in tubi di vetro si cambia col tempo in cloruro solido $C_3N_3Cl_3$, cioè in un polimero del cloruro liquido: lo stesso composto si ottiene per l'azione della luce solare sulla miscela di cloro ed acido cianidrico anidro. È cristallizzato in prismi monoclini senza colore che fondono a 145°.

Il *bromuro di cianogeno* = CNBr, fonde a 300°, e dà pur esso un polimero.

L'*ioduro di cianogeno* = CNI, sublima a 45° in cristalli aghiformi.

Calciocianammide e Bariocianammide. — Alcuni carburi metallici, e segnatamente i carburi di bario e di calcio hanno la proprietà di fissare l'azoto quando siano riscaldati ad alta temperatura, in una atmosfera di questo gas. Questa importante proprietà è stata utilizzata in questi ultimi anni per preparare direttamente coll'azoto atmosferico, alcuni composti di tale elemento, che possono essere utilizzati come *fertilizzanti azotati* in agricoltura, e hanno già larghissima applicazione.

Il carburo di calcio per es. scaldato a 1000°-1100° fissa l'azoto atmosferico secondo lo schema:

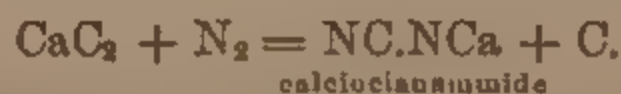
$$CaC_2 + N_2 = \underset{\text{calciocianammide}}{NC.NCa} + C.$$

L'operazione si compie in storte riscaldate a carbone, o meglio in serie di speciali storte elettriche (v. fig. 120). Ottiensi cioè un misto di carbone e di un composto che ha il nome di *calciocianammide* poichè corrisponde alla cianammide in cui un atomo di Ca sostituisce H_2. Analoga reazione accade col carburo di bario da cui ottiensi *bariocianammide* (NC.NBa).

Fig. 120.

Il prodotto commerciale contiene dal 15 al 20 % di azoto, è assai economico, ed ha già dato buoni risultati come concime azotato.

Infatti la calciocianammide nel terreno subisce un processo di decomposizione per cui convertesi in prodotti più semplici, e finalmente dà luogo a produzione di ammoniaca. La decomposizione finale può così rappresentarsi:

$$NC.NCa + 3\,H_2O = 2\,NH_3 + CaCO_3.$$

L'ammoniaca viene poi nel terreno *nitrificata*, ed i nitrati sono i composti di azoto che, come è noto, sono meglio utilizzati dalle piante.

La calciocianammide può inoltre servire per la preparazione di ammoniaca e composti ammoniacali, e di cianuri alcalini.

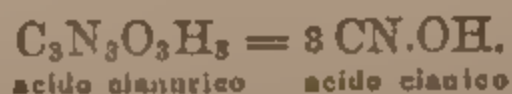
In Italia la calciocianammide è fabbricata dal grandioso stabilimento della *Società Italiana Prodotti azotati* a Piano d'Orte (Chieti), che ha una potenzialità di 40.000 quintali annui, e negli stabilimenti della Soc. Italiana per il carburo di calcio presso Narni. L'azoto per tale fabbricazione è ottenuto molto razionalmente ed a basso prezzo, sottoponendo a rettificazione l'aria liquida ottenuta coi processi Linde e Pictet, e ciò permette di separare azoto ed ossigeno, e utilizzare separatamente i due gas. Il costo dell'azoto in questo prodotto è già inferiore a quello dello stesso elemento nel nitro del Chili.

Acido cianico = CN.OH. — Si ottiene il sale potassico di questo acido facendo gorgogliare cianogeno gassoso nella soluzione di potassa caustica: (1)

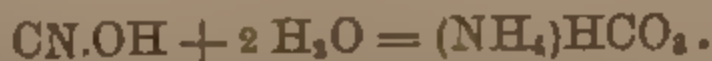
$$(CN)_2 + 2\,KOH = \underset{\text{cianato potassico}}{CN.OK} + \underset{\text{cianuro potassico}}{K.CN} + H_2O.$$

Si può anche ottenere il cianato più facilmente, scaldando il cianuro potassico con ossido di piombo (che gli cede ossigeno liberando piombo metallico), ed esaurendo poi la massa con acqua; dalla soluzione cristallizza il cianato potassico.

Se si tenta di estrarre l'acido cianico dal suo sale potassico con acido solforico, si scompone. Si ottiene invece scaldando l'acido cianurico, che è un polimero formato dalla riunione di 3 molecole di acido cianico:

$$\underset{\text{acido cianurico}}{C_3N_3O_3H_3} = \underset{\text{acido cianico}}{3\,CN.OH.}$$

Si opera distillando a secco, e condensando i vapori che si svolgono.

L'acido cianico è liquido senza colore, mobile e dotato di forte odore; con l'acqua si muta sollecitamente in carbonato acido di ammonio:

$$CN.OH + 2\,H_2O = (NH_4)HCO_3.$$

Si conserva soltanto a bassa temperatura, cioè al disotto di 0°.

L'acido cianico NC-OH scoperto da Cloëz (1866), ha per isomero l'*acido isocianico* O=C=N.H (o carbimmide) scoperto da Liebig e Wöhler (1822): i loro sali diconsi rispettivamente *cianati* ed *isocianati*:

$$N{\equiv}C\text{-}O\text{-}M' \text{ (cianati)} \quad ; \quad O{=}C{=}N\text{-}M'. \text{ (isocianati)}$$

Entrambi questi acidi sono poco energici e poco stabili; i loro sali sono lentamente decomposti anche dall'anidride carbonica.

Questi composti diconsi **isomeri** perchè la loro molecola è formata dagli stessi atomi diversamente disposti.

L'isocianato ammonico si trasforma a freddo a poco a poco, a caldo prontamente, in *urea*, come osservò Vöhler (1828), che in questo modo conseguì per primo la sintesi di una sostanza appartenente all'economia animale.

Un terzo isomero è l'acido fulminico, cui si attribuisce la composizione C=N.OH supponendo che in tale composto il carbonio si comporti da bivalente come nell'ossido CO. Il fulminato mercurico $HgC_2N_2O_2$ viene preparato per azione dell'acido nitrico e dell'alcol sul mercurio e serve per la pasta delle capsule da percussione, per la facile sua esplosività.

---

(1) Si confronti questa reazione con quella del cloro sulla potassa caustica (pag. 82) per vedere un'altra analogia fra cloro e cianogeno.

Acido cianurico = $C_3N_3(OH)_3$. — Si produce facendo agire la potassa caustica bollente, sul polimero del cloruro di cianogeno = $C_3N_3Cl_3$.

Può ottenersi l'acido cianurico anche dall'urea e [illegible] partendo da questo composto. Cristallizza in prismi con $2H_2O$; è acido tribasico.

Acido solfocianico o tiocianico = $CN.SH$. — Si ottiene dal solfocianato di mercurio con il gas acido solfidrico:

$$Hg(CNS)_2 + H_2S = 2\,CN.SH + HgS.$$

Si prepara ancora distillando il solfocianato potassico con acido solforico. È un liquido che cristallizza a 12°,5 ha odore acre; si scioglie nell'acqua e nell'alcol. Con i sali ferrici si tinge intensamente in rosso; si decompone spontaneamente convertendosi in acido cianidrico ed *acido persolfocianico* = $C_2N_2S_3H_2$.

I suoi sali (***solfocianati*** o ***tiocianati***) si ottengono fondendo i cianuri con zolfo, e per questo erano detti *solfocianuri*. Il ***solfocianato potassico*** = $CN.SK$ cristallizza, ma è deliquescente; è impiegato nell'analisi chimica per la reazione indicata coi sali ferrici e nell'arte fotografica.

XI. — Cenno sui principali tipi di composti speciali del carbonio.

Oltre ai composti finora descritti, nei quali il carbonio non si differenzia notevolmente dagli altri elementi chimici, il carbonio ne forma moltissimi altri coll'idrogeno, l'ossigeno, l'azoto, gli alogeni e pochi altri elementi. Tali composti hanno grandissima importanza, o perchè si trovano nell'organismo degli esseri viventi, ovvero perchè con tali composti hanno relazioni più o meno intime e fra di essi si trovano (oltre le sostanze che hanno funzioni di acidi, di sali e di basi) altri composti, con funzioni diverse e speciali che vengono detti, *alcoli*, *aldeidi*, *chetoni*, *eteri*, *ammine*, *ammidi* ecc.

La chimica dei composti del carbonio si suol perciò studiare a parte col nome di *Chimica organica*, sia per comodo di studio, sia per il gran numero di composti (oltre 130 mila) di cui essa si occupa.

L'ultima parte di questo libro è infatti un breve compendio di chimica organica, ma perchè fin d'ora si possa avere un'idea sommaria dei tipi principali di tali composti, premettiamo un cenno sui più importanti gruppi di essi.

131. **Idrocarburi in generale.** — Il carbonio unendosi con l'idrogeno forma molti composti che si dicono ***idrocarburi***, di tutti questi si conosce la grandezza molecolare, che è facile determinare dalla loro densità allo stato gassoso, e con lo studio accurato del loro *contegno chimico*, ossia del modo col quale si comportano nelle chimiche reazioni, a tutti si può assegnare una formola razionale, che può rappresentare la loro chimica costituzione. Perciò si sono scelti come *tipi* per la divisione e la classificazione dei cosidetti *composti organici*.

L'idrocarburo più semplice, quello cioè che ha tutte e quattro le sue unità di combinazione (valenze) soddisfatte da altrettanti atomi di idrogeno, è il *metàno* $= CH_4$, e di questo diremo subito, perchè da esso possono discendere molti altri idrocarburi dei quali avremo a parlare in seguito.

Metàno $= CH_4$. — È detta anche *gas delle paludi* o delle miniere perchè si svolge dalle acque dei pantani, e si trova nelle miniere dove forma, mescolato all'aria, il *grisou*, causa di terribili esplosioni.

Si può ottenere dal tetracloruro di carbonio $= CCl_4$, per l'azione dell'idrogeno nascente (amalgama di sodio):

$$CCl_4 + 4H_2 = 4HCl + CH_4$$

e dal solfuro di carbonio fatto passare allo stato di vapore, insieme con idrogeno solforato, sopra il rame infuocato (Berthelot):

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S.$$

Si ottiene anche del carburo di alluminio con acqua:

$$C_3Al_4 + 12\,H_2O = 3\,CH_4 + 4\,Al(OH)_3\,.$$

È un gas che ha la densità = 0,556 (aria = 1), brucia con fiamma poco splendente; e misto con ossigeno o con aria, esplode per azione di scintille elettriche, producendo acqua ed anidride carbonica:

$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O.$$

132. **Serie degli idrocarburi omologhi al metàno.** — Il radicale monovalente del metàno CH_3- dicesi *metile.* Se nella molecola del metàno CH_4 si sostituisce un atomo di idrogeno con un residuo CH_3, si ottiene un idrocarburo C_2H_6, che dicesi etàno, la cui formola di costituzione sarebbe:

$$H_3C{-}CH_3 \quad \text{ossia} \quad \begin{array}{c} \;\;H\;\;\;\;H \\ H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H. \\ \;\;H\;\;\;\;H \end{array}$$

Nello stesso modo dell'etàno si può ottenere un terzo idrocarburo C_3H_8 detto propàno:

$$H_3C{-}CH_2{-}CH_3 \quad \text{ossia} \quad \begin{array}{c} \;\;H\;\;\;\;H\;\;\;\;H \\ H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H \\ \;\;H\;\;\;\;H\;\;\;\;H \end{array}$$

e collo stesso processo si ottengono altri idrocarburi che si dicono gli omologhi superiori del metàno, di cui ciascuno differisce dal precedente per contenere in più un gruppo $-CH_2-$. Si hanno così i seguenti idrocarburi:

butàno $C_4H_{10} = CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$
pentàno $C_5H_{12} = CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$
esàno $C_6H_{14} = CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$
ettàno $C_7H_{16} = CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$
. . . .

Gli omologhi superiori del metàno prendono il nome (dal 4° in poi) dal numero di atomi di carbonio che contengono, e così vengono in seguito l'*ottàno*, il *nonàno*, il *decàno*, l'*undecàno* ecc., fino all'*esacontàno* o *dimiricile* con 60 atomi di carbonio, che ha perciò la formola $C_{60}H_{122}$ poichè la formola generale è C_nH_{2n+2}. Questi idrocarburi sono detti ***paraffine.*** I primi termini sono gassosi, da 5 a 15 atomi di carbonio sono liquidi, i termini superiori sono solidi. Si trovano abbandonati in natura nei petroli americani specialmente, e separati per distillazione frazionata formano l'*etere di petrolio* (bolle a 40°-70°), la *benzina* (bolle a 70° a 90°), la *ligroina* (90°-120°), il *petrolio* d'illuminazione (150°-300°) e la *paraffina* del commercio, che è solida.

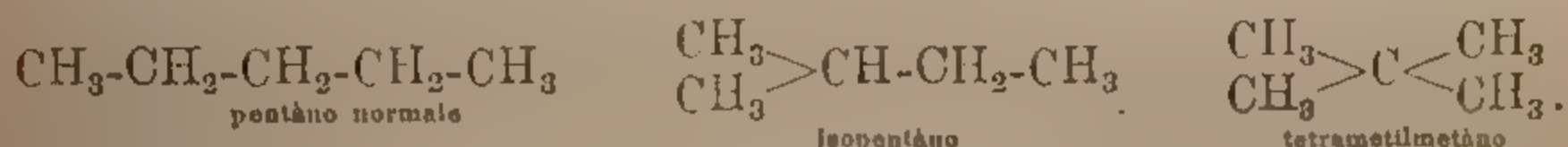
Isomeria. — Mentre non si conosce altro che un idrocarburo rispondente rispettivamente alle formole CH_4 (metàno), C_2H_6 (etàno) e C_3H_8 (propàno); si conoscono invece due idrocarburi che rispondono entrambi alla formola del butano C_4H_{10}. Tale fatto si spiega ammettendo per i due butàni le formole:

$$\underset{\text{butàno normale}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3} \quad e \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH_3.$$

Chiamasi *normale* il primo e al secondo, *isomero* del precedente, si dà il nome di *isobutàno* o di *metilpropàno.*

Col nome di ***isomeria*** (pag. 217) si indica la esistenza di più composti aventi la stessa composizione chimica (percentuale dei componenti e peso molecolare), ciò che è prova che la loro molecola consta dei medesimi atomi, ma diversamente distribuiti.

Di mano in mano che aumenta il numero degli atomi di carbonio (e quindi anche di idrogeno) sono maggiori i casi di isomeria possibili e tutti i casi prevedibili coll'ipotesi sopra accennata si verificano in realtà. Si hanno così tre pentàni C_5H_{12}:

$$\underset{\text{pentàno normale}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3} \qquad \underset{\text{isopentàno}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3} \qquad \underset{\text{tetrametilmetàno}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}}.$$

Tutti questi idrocarburi si dicono ***saturi*** perchè il carbonio è in essi collegato per quattro valenze, e non possono introdursi nella loro molecola atomi di alogeni o di altri elementi, se non sostituendo gli atomi di idrogeno in essa esistenti.

Quando un atomo di carbonio è collegato per una sola valenza ad un altro atomo di carbonio dicesi ***primario***, se è legato a due altri atomi di carbonio ***secondario***, se è collegato per tre valenze a tre altri atomi di carbonio dicesi ***terziario***.

Radicali degli idrocarburi. - Alchili. — Il radicale monovalente che si ottiene togliendo da uno qualunque di questi idrocarburi un atomo di idrogeno, è detto ***alchile*** e prende il nome dell'idrocarburo stesso colla desinenza *ile*; così:

il radicale	del	*metàno*	CH_4	è	il *metile*	CH_3-
»	»	dell'*etàno*	C_2H_6	»	l'*etile*	C_2H_5-
»	»	del *propàno*	C_3H_8	»	il *propile*	C_3H_7-
»	»	del *butàno*	C_4H_{10}	»	il *butile*	C_4H_9- ecc.

Anche questi radicali ammettono casi di isomeria come i corrispondenti idrocarburi: così del propàno si hanno i due radicali $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}$ *propile normale* e $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}$ *isopropile* che dànno luogo a derivati isomeri.

133. ***Etilène*** $= C_2H_4$. — Questo idrocarburo, che forma la parte più luminosa del gas illuminante, ordinariamente si ottiene scaldando l'alcol etilico con acido solforico.

L'alcol si scinde in acqua ed etilene e l'acido solforico ritiene l'acqua mentre l'etilène si svolge:

$$\underset{\text{alcol etilico}}{C_2H_6O} = \underset{\text{etilene}}{C_2H_4} + H_2O.$$

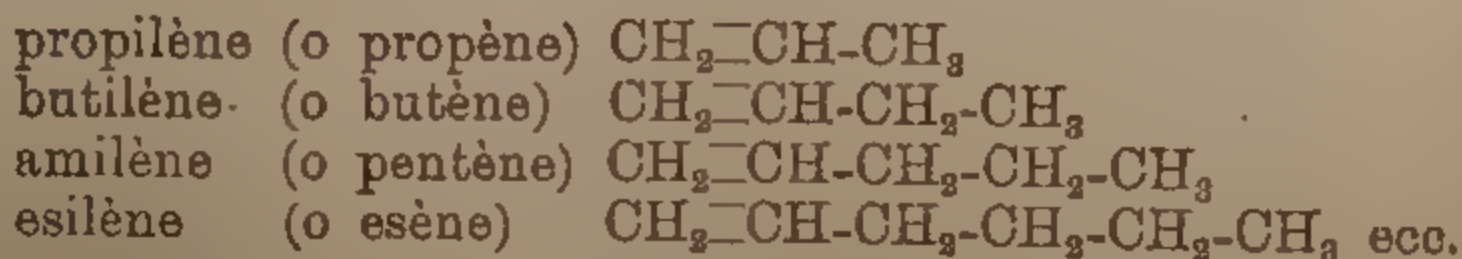
È gas senza colore, con odore etereo, che si scioglie poco nell'acqua, ma discretamente bene nell'alcol. Il suo peso specifico in rapporto all'aria è = 0,964 e perciò il peso molecolare è = 28.

Alla pressione ordinaria diviene liquido a — 103°; con 42,5 atmosfere di pressione liquefà a 1° e forma un liquido scolorito. È combustibile e produce bella fiamma luminosa e chiara. Misto con ossigeno ed anche con aria forma miscele gassose eminentemente esplosive.

Unito con ossigeno ozonato produce violenta detonazione.

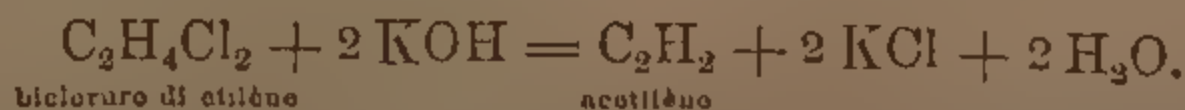
Proprietà caratteristica dell'etilène è questa: che mescolato ad eguale volume di cloro, anche nella oscurità, si converte in *bicloruro di etilene* $C_2H_4Cl_2$, anticamente chiamato *liquore degli olandesi*, perchè scoperto quasi contemporaneamente da quattro chimici di Olanda. Ciò prova che l'etilène è un composto ***non saturo***, potendo addizionare due atomi di un alogeno alla sua molecola.

Come dal metàno derivano le *paraffine* così dall'etilene derivano una serie di composti omologhi che sono detti ***olefine*** ed hanno la formola C_nH_{2n}. Questi idrocarburi ricevono il nome delle corrispondenti paraffine colla desinenza *ene*. Si hanno così:

propilène (o propène) $CH_2{=}CH\text{-}CH_3$
butilène (o butène) $CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3$
amilène (o pentène) $CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$
esilène (o esène) $CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ ecc.

Tutti per azione degli alogeni dànno i composti $C_nH_{2n}X_2$ (esempio: $C_3H_6 + Br_2 = C_3H_6Br_2$) di aspetto oleoso, da cui il loro nome.

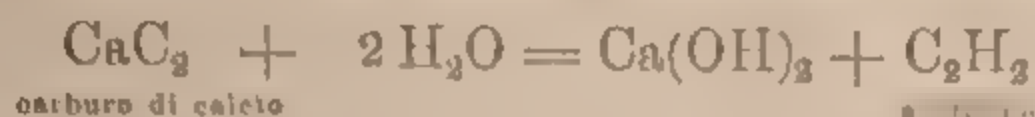
Anche in questi idrocarburi si hanno numerosi casi di *isomeria*, derivanti da ramificazioni della catena degli atomi di carbonio e dalla posizione del doppio legame.

134. ***Acetilène*** $= C_2H_2$. — Un altro idrocarburo importante è *l'acetilène*, che oggi viene adoperato esso pure per l'illuminazione. Si preparò per molto tempo dai derivati clorurati e bromurati dell'etilène giusta la reazione:

$$\underset{\text{bicloruro di etilène}}{C_2H_4Cl_2} + 2\,KOH = \underset{\text{acetilène}}{C_2H_2} + 2\,KCl + 2\,H_2O.$$

Formasi anche per sintesi diretta, se si fa passare una forte corrente elettrica fra gli elettrodi di carbone, in modo che si formi l'*arco voltaico*, in atmosfera di idrogeno, in un apparecchio simile a quello della figura 121.

Riempito il pallone di vetro d'idrogeno, questo brucia dal beccuccio superiore colla caratteristica fiamma azzurrognola; ma se si forma l'arco elettrico fra i due carboni, la fiamma dell'idrogeno diviene luminosa, perchè mista all'acetilène formatosi.

Dopo il 1862 Wohler insegnò a prepararlo dal carburo di calcio, che reagisce a contatto con l'acqua conforme è espresso qui sotto.

$$\underset{\text{carburo di calcio}}{CaC_2} + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + \underset{\text{acetilene}}{C_2H_2}$$

e questo è il mezzo, col quale si ottiene oggi tanto in grandi gassogeni, come in piccole lampade portatili, potendosi avere il carburo di calcio a basso prezzo per mezzo di forni elettrici.

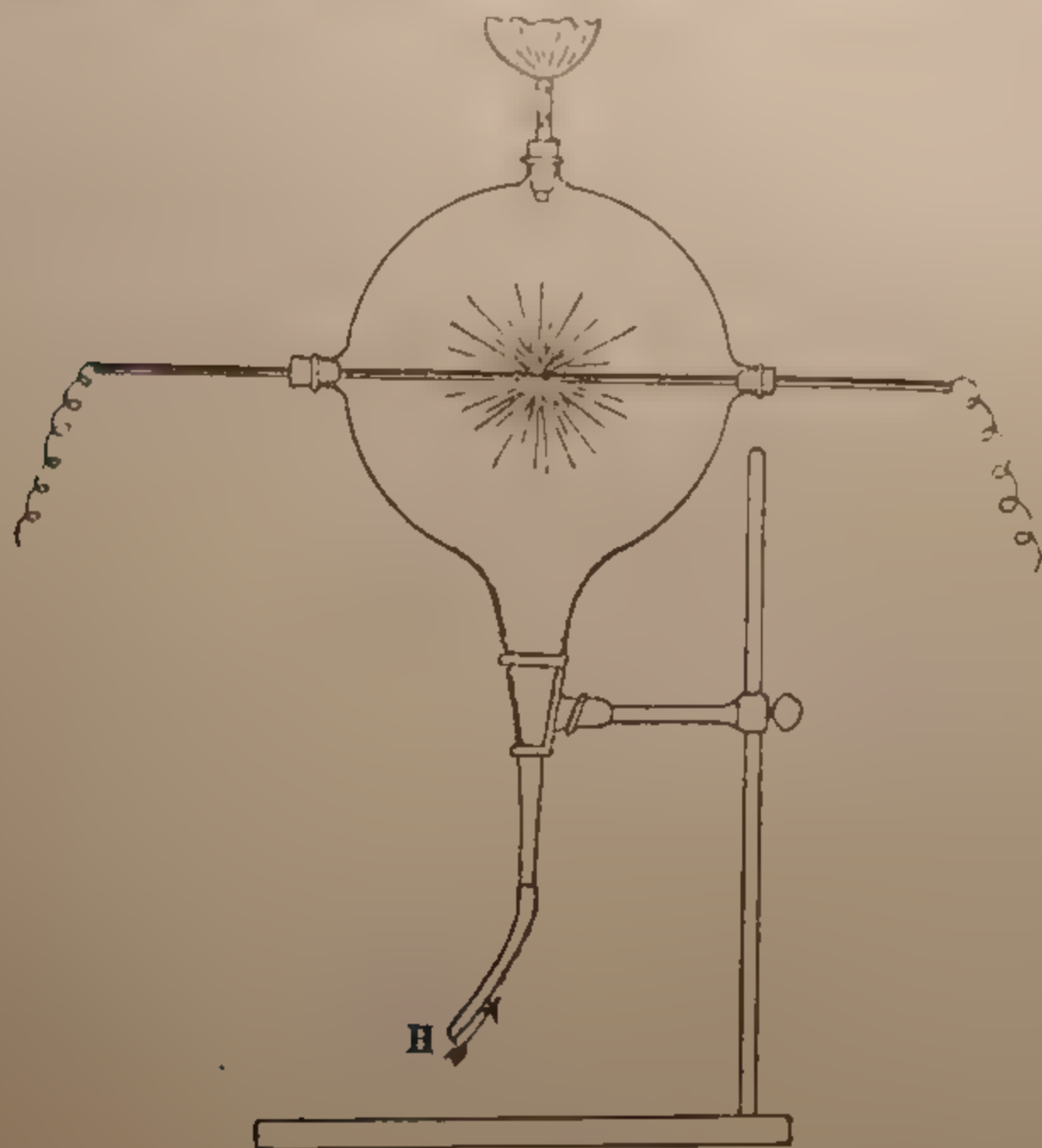



Fig. 121.

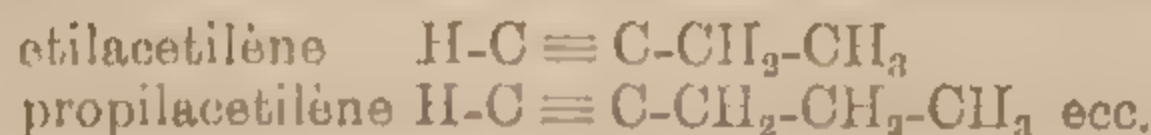
È un gas incoloro, di odore spiacevole, solubile alquanto nell'acqua, e che si liquefà a 16° per la pressione di 83 atmosfere.

Bruciato al posto dell'idrogeno col cannello ossidrico produce una fiamma (*fiamma ossiacetilenica*) anche più calorifica della fiamma ossidrica, tale che permette la rapida fusione del ferro. Misto ad aria od ossigeno questo gas forma miscugli energicamente esplosivi. L'acetilène si combina con molti sali metallici (ad esempio sali di rame, argento, mercurio) formando composti che diconsi *acetiluri*, quasi tutti fortemente esplosivi, ciò che impone molte cautele: quando vogliasi preparare l'acetilene in apparecchi metallici, questi non debbono avere alcuna parte di rame.

Nell'acetilène i due atomi di carbonio sono uniti da triplice legame talchè la sua formola di costituzione è: $H\text{-}C \equiv C\text{-}H$.

Da questo idrocarburo deriva una serie di composti omologhi di cui primo è l'***allilène*** (o metilacetilène) $H\text{-}C \equiv C\text{-}CH_3$. I termini

superiori si considerano come prodotti di sostituzione dell'acetilène e i loro nomi derivano dal radicale sostituito, così si hanno

etilacetilène $H\text{-}C \equiv C\text{-}CH_2\text{-}CH_3$
propilacetilène $H\text{-}C \equiv C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ ecc.

La loro formola generale è C_nH_{2n-2} e questa vale anche pel caso dei loro composti *isomeri* in cui si hanno due doppi legami (*diolefine*). Così i due omologhi C_4H_6:

$H_2C{=}CH\text{-}CH{=}CH_2$ (viniletilène) e $H\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ (etilacetilène).

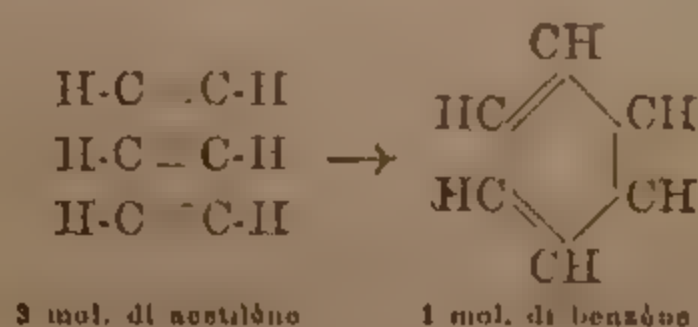
Tutti questi idrocarburi dànno facilmente prodotti di addizione con 2 o con 4 atomi di analoghi ($C_3H_4 + Br_2 = C_3H_4Br_2$ e $C_3H_4 + 2\,Br_2 = C_3H_4Br_4$).

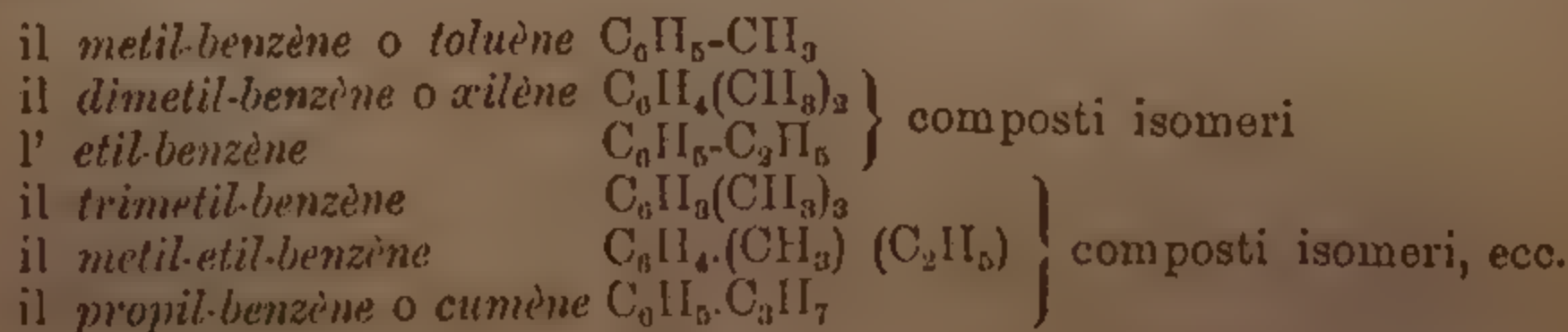
135. **Idrocarburi ciclici.** — ***Benzène*** $= C_6H_6$. — Riscaldando ad alta temperatura l'acetilène (C_2H_2) si forma il ***benzène*** o *benzolo*: $3\,C_2H_2 = C_6H_6$. Il fenomeno per cui più molecole uguali si condensano in una di un nuovo composto dicesi ***polimeria***, e il benzène è quindi ***polimero*** dell'*acetilene*. Si ottiene industrialmente il benzène distillando il catrame, e alcuni petroli.

Il benzène è un liquido limpido, senza colore, con odore non sgradevole, facilmente volatile, che bolle a 80°. È insolubile nell'acqua e solubile in alcol ed etere; esso poi può sciogliere molte altre sostanze: come l'iodio, lo zolfo, gli olî, le resine ecc. Brucia con fiamma luminosa e molto fuligginosa.

La costituzione del benzène si spiega solo ammettendo che gli atomi del carbonio siano legati in ***catena chiusa***, in modo da formare un *anello* o *nucleo* detto appunto nucleo benzenico.

```
H-C   C-H                  CH
                      HC//    \CH
H-C   C-H    -->        |      |
                      HC\\    /CH
H-C   C-H                  CH
```

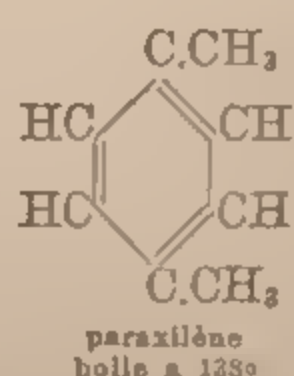
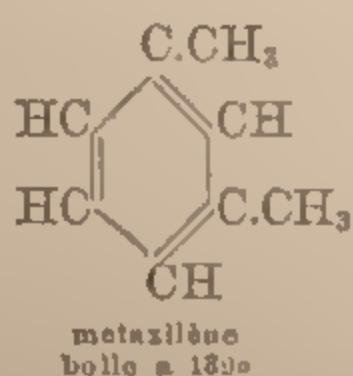
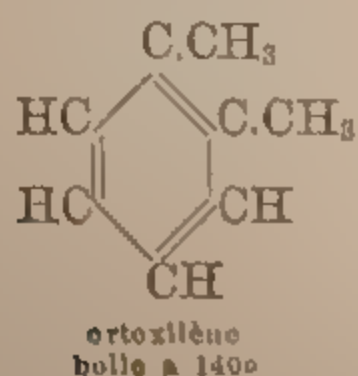
3 mol. di acetilène → 1 mol. di benzène

I *derivati del benzène* formano una serie di composti del carbonio detta ***serie aromatica***. Gli omologhi del benzène si formano anch'essi per sostituzione degli atomi di idrogeno cogli alchili; si hanno così

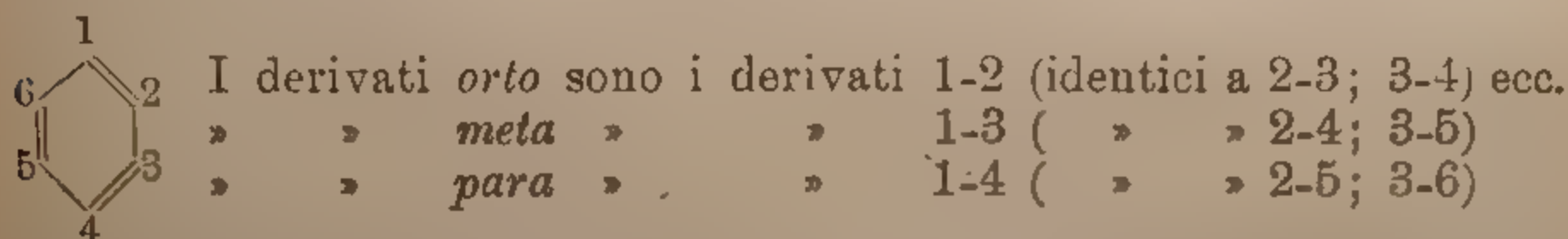
il *metil-benzène* o *toluène* $C_6H_5\text{-}CH_3$
il *dimetil-benzène* o *xilène* $C_6H_4(CH_3)_2$ } composti isomeri
l' *etil-benzène* $C_6H_5\text{-}C_2H_5$ }
il *trimetil-benzène* $C_6H_3(CH_3)_3$ }
il *metil-etil-benzène* $C_6H_4.(CH_3)\ (C_2H_5)$ } composti isomeri, ecc.
il *propil-benzène* o *cumène* $C_6H_5.C_3H_7$ }

I casi di isomeria nei derivati del benzène sono molto numerosi. Oltre alla *isomeria di struttura* indicata negli idrocarburi sopra

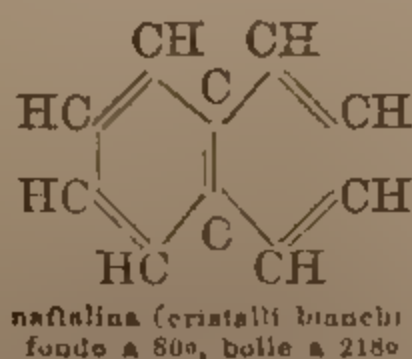
accennati si ha in questi derivati una speciale *isomeria di posizione*, dipendente dalla posizione dei gruppi sostituenti. Si hanno così nei prodotti bisostituiti tre casi di posizione diversa, che si indicano coi prefissi **orto**, **meta** e **para**. Per esempio si hanno tre isomeri dello *xilène* o dimetil benzene.

ortoxilène bolle a 140°

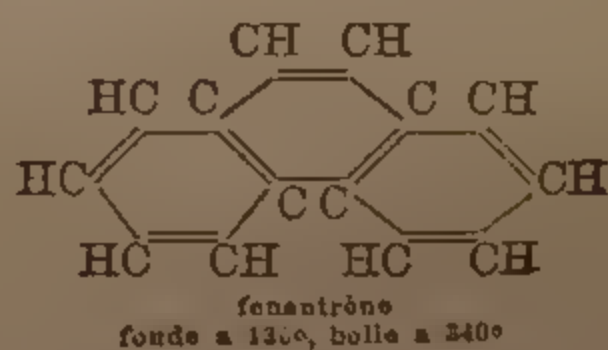
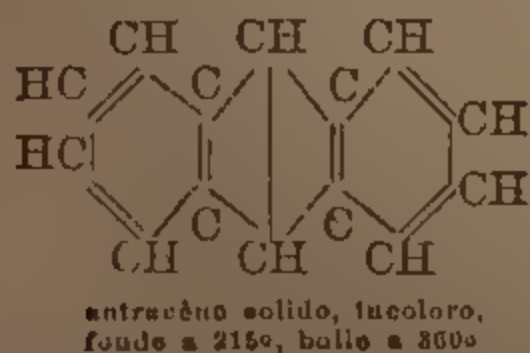
metaxilène bolle a 139°

paraxilène bolle a 138°

Gli atomi del carbonio del nucleo benzenico si sogliono numerare progressivamente, in modo da rendere più facile la nomenclatura. Così

I derivati *orto* sono i derivati 1-2 (identici a 2-3; 3-4) ecc.
» » *meta* » » 1-3 (» » 2-4; 3-5)
» » *para* » » 1-4 (» » 2-5; 3-6)

Possono anche più nuclei benzenici condensarsi insieme. Si ha per esempio la ***naftalina*** o ***naftalene*** che risulta da due nuclei benzenici aventi a comune due atomi di carbonio e rispondente alle formole $C_{10}H_8$

naftalina (cristalli bianchi fonde a 80°, bolle a 218°

Dalla condensazione di tre nuclei benzenici si hanno due idrocarburi isomeri $C_{14}H_{10}$

antracène solido, incoloro, fonde a 215°, bolle a 360°

fenantrène fonde a 130°, bolle a 340°

Da ognuno di questi idrocarburi si ottengono derivati analoghi a quelli del benzène, e tali idrocarburi ed i loro derivati si ottengono specialmente dal *catrame* del gas, dove alcuni esistono già preformati.

136. **Gas illuminante.** — Il gas illuminante o gas luce è un miscuglio di varie sostanze gassose, che si ottengono industrialmente dalla distillazione del carbon fossile *grasso*, cioè ricco di sostanze bituminose. Fra i suoi costituenti predominano l'idrogeno e il metàno, vengono poi l'ossido di carbonio, varî idrocarburi (etilène, benzène ace-

tilène e loro omologhi) e l'azoto. Esso deve il suo potere illuminante specialmente all'etilene, benzene e loro omologhi.

Per la sua preparazione industriale si pone il carbon fossile (litantrace grasso a lunga fiamma) in storte (fig. 122) della forma di un semicilindro, di terra refrattaria colla testa B di ghisa, provveduta di un'apertura *cc* per la carica e di un tubo D per l'uscita del gas.

Fig. 122.

La bocca della storta *cc* è chiusa da un otturatore a vite F. Le varie storte sono disposte murate dentro un forno, così che di fuori si vedono solo le testate *f* (fig. 123). I gas che distillano traversano prima di tutto un lungo cilindro I di ghisa detto *bariletto*, nel quale entrano le *colonne montanti* delle singole storte.

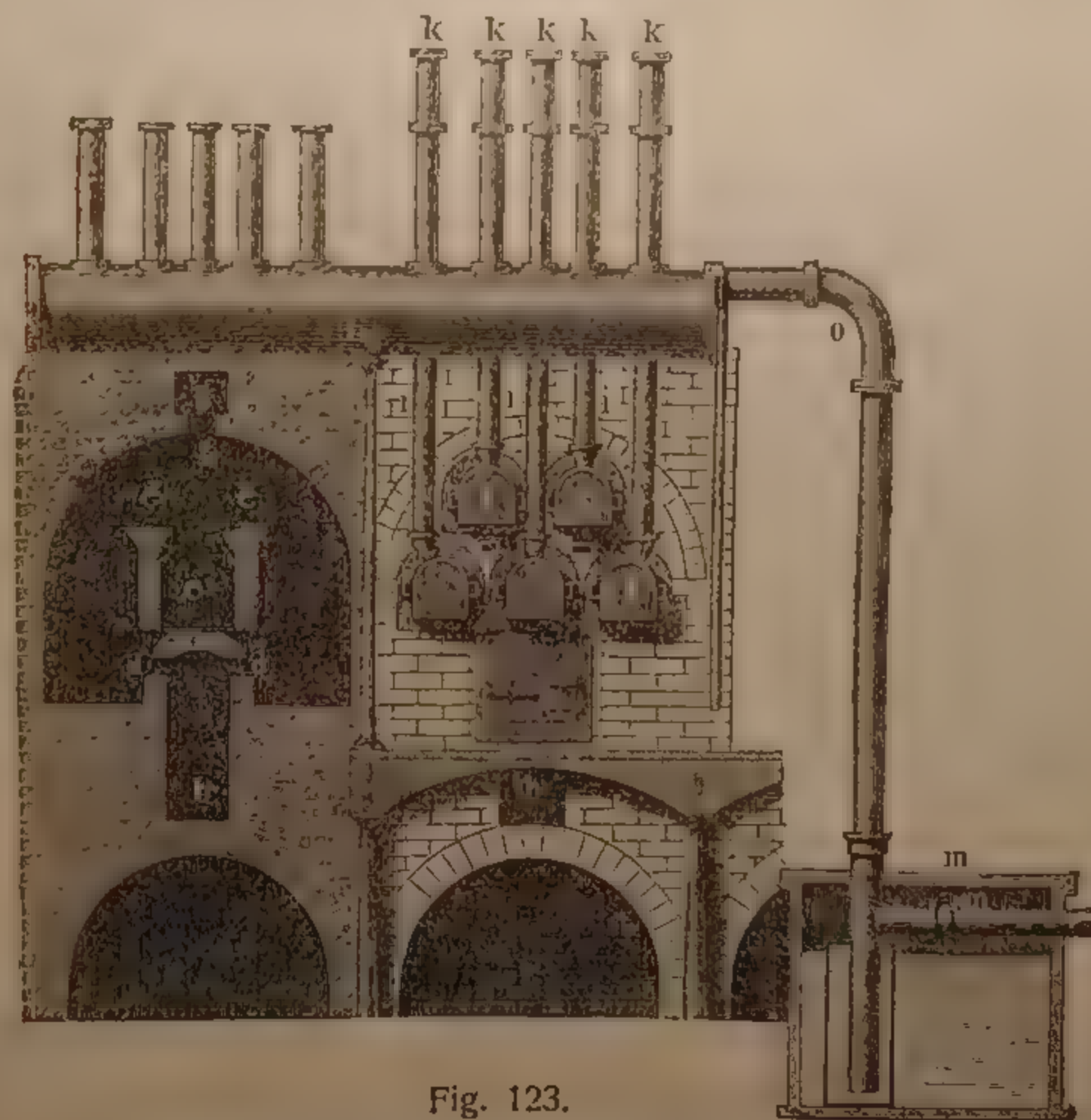



Fig. 123.

Nel bariletto si condensano i prodotti meno volatili costituenti il *catrame* del gas, che forma la materia prima per la preparazione di molti prodotti utilissimi (benzène, anilina, acido fenico, naftalina, antracène, sostanze coloranti ecc.). Il gas così depurato passa nei *condensatori*, lunghi tubi ad U capovolti fissati sopra un cassone diviso in compartimenti di cui si vede una sezione longitudinale nella

figura 124. Col raffreddamento a contatto dell'aria i gas si spogliano dalle materie che si condensano nel cassone, e consistono in altre sostanze catramose (*olio di catrame*) ed *acque del gas*, che restano fra loro separate non essendo solubili le une nelle altre. Le acque del gas constano principalmente di una soluzione concentrata di carbonato e di altri sali ammonici, e formano la principale sorgente di ammoniaca e sali ammoniacali, che si ebbe fino a pochi anni fa a disposizione nella industria.

Il gas viene in seguito privato dell'NH_3 per mezzo di lavaggi con acqua, e passa poi in cassoni contenenti un miscuglio di calce, solfato di ferro e segatura di legno, [1] dove subisce una ulteriore depurazione prima di giungere nei gazometri.

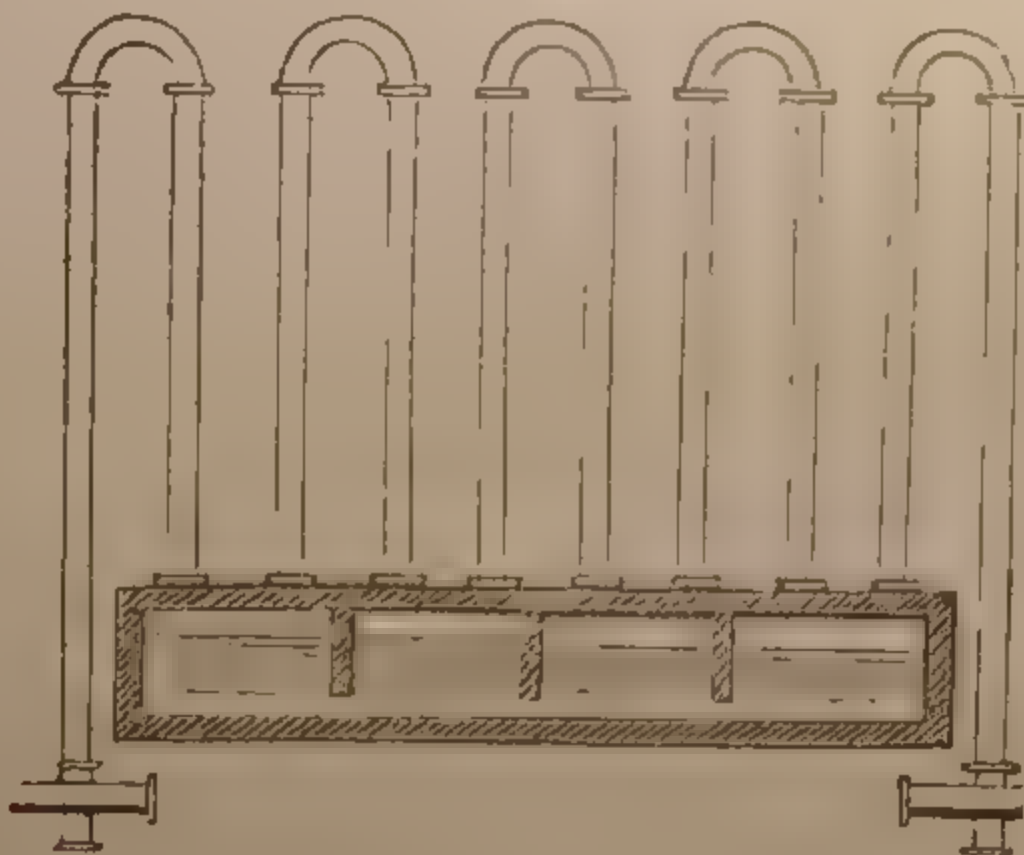



Fig. 124.

La disposizione complessiva degli apparecchi ora descritti si può vedere rappresentata nella figura 125. In *a* sono le storte orizzontali chiuse colla testata a vite. Da ogni storta parte il tubo *b* che conduce il gas al bariletto *c* dove si depongono il catrame e le sostanze bituminose. Le materie gassose passano nei condensatori *e*, dove si raccolgono le acque ammoniacali e l'*olio di catrame*, e poi nel depuratore a colonna (*scrubber*) *f* ripieno di coke su cui cade una lenta pioggia di acqua per togliere completamente l'ammoniaca. Il gas raffreddato, passa ancora per varie casse depuratrici *g* contenenti la miscela purificatrice sopra indicata, che trattiene idrogeno solforato, anidride carbonica, solfuro di carbonio, solfocianogeno ecc. Il gas depurato si raccoglie finalmente sopra l'acqua nella grande campana *h*.

Fino a pochi anni or sono quando il gas illuminante era bruciato direttamente per illuminazione, il suo pregio principale consisteva nella ricchezza di idrocarburi molto ricchi di carbonio (pesanti), che dànno una fiamma molto luminosa; ciò che ottenevasi coll'impiegare

---

[1] La miscela più impiegata a tale scopo è la miscela Laming (calce 160 p., segatura di legno 180 p., solfato ferroso 30 p.), si vanno però sempre più diffondendo altre miscele più ricche di idrato di ferro.

speciali carboni fossili assai costosi. Poi coll'estendersi dell'uso dell'illuminazione ad incandescenza, questa qualità non fu più necessaria

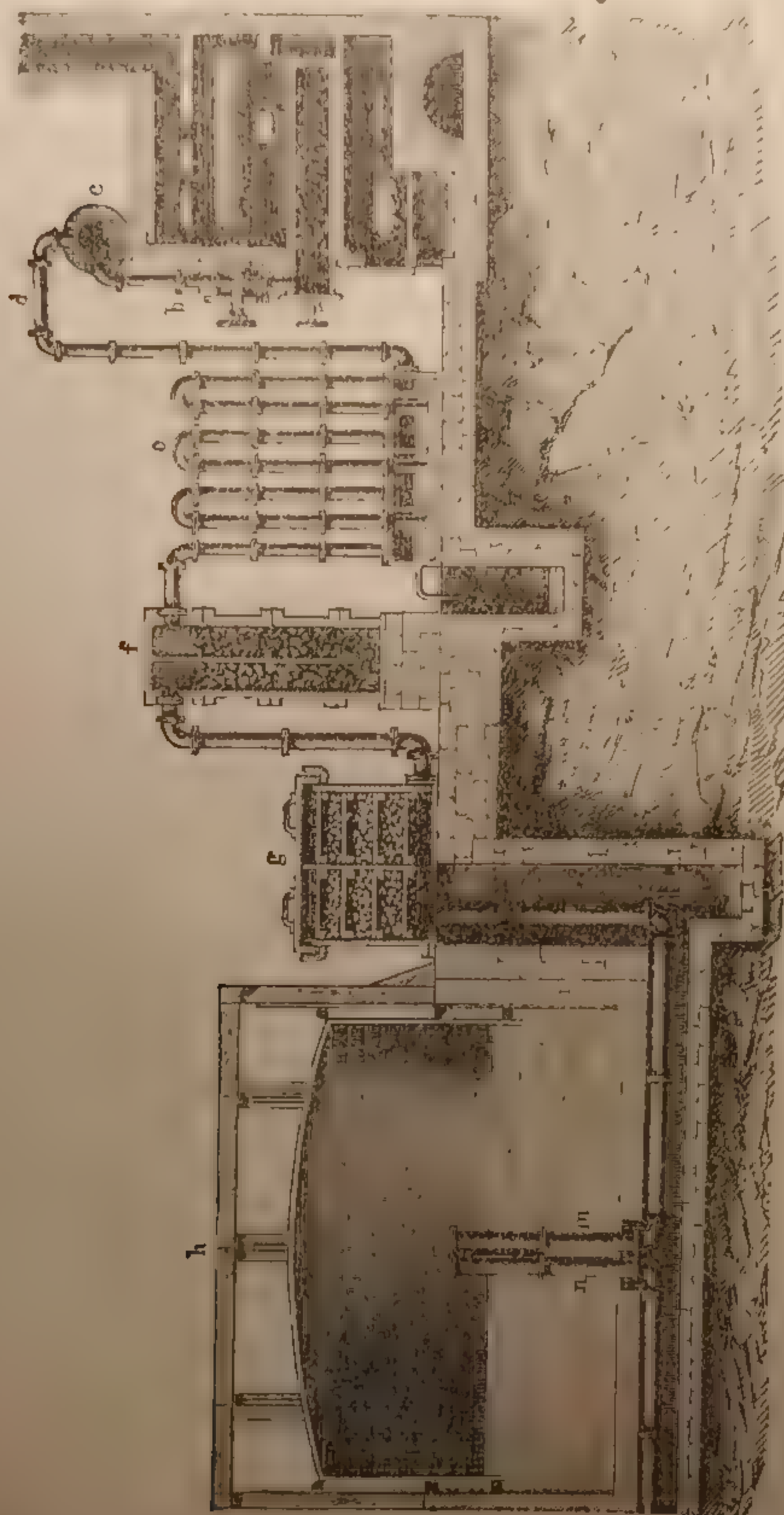



Fig. 125.

e si cercò di ottenere cogli ordinari carboni fossili, del gas molto calorifico ed a buon mercato, anche a scapito del potere illuminante.

Ora colla crisi dei carboni fossili portata dalla guerra la produ-

speciali carboni fossili assai costosi. Poi coll'estendersi dell'uso dell'illuminazione ad incandescenza, questa qualità non fu più necessaria

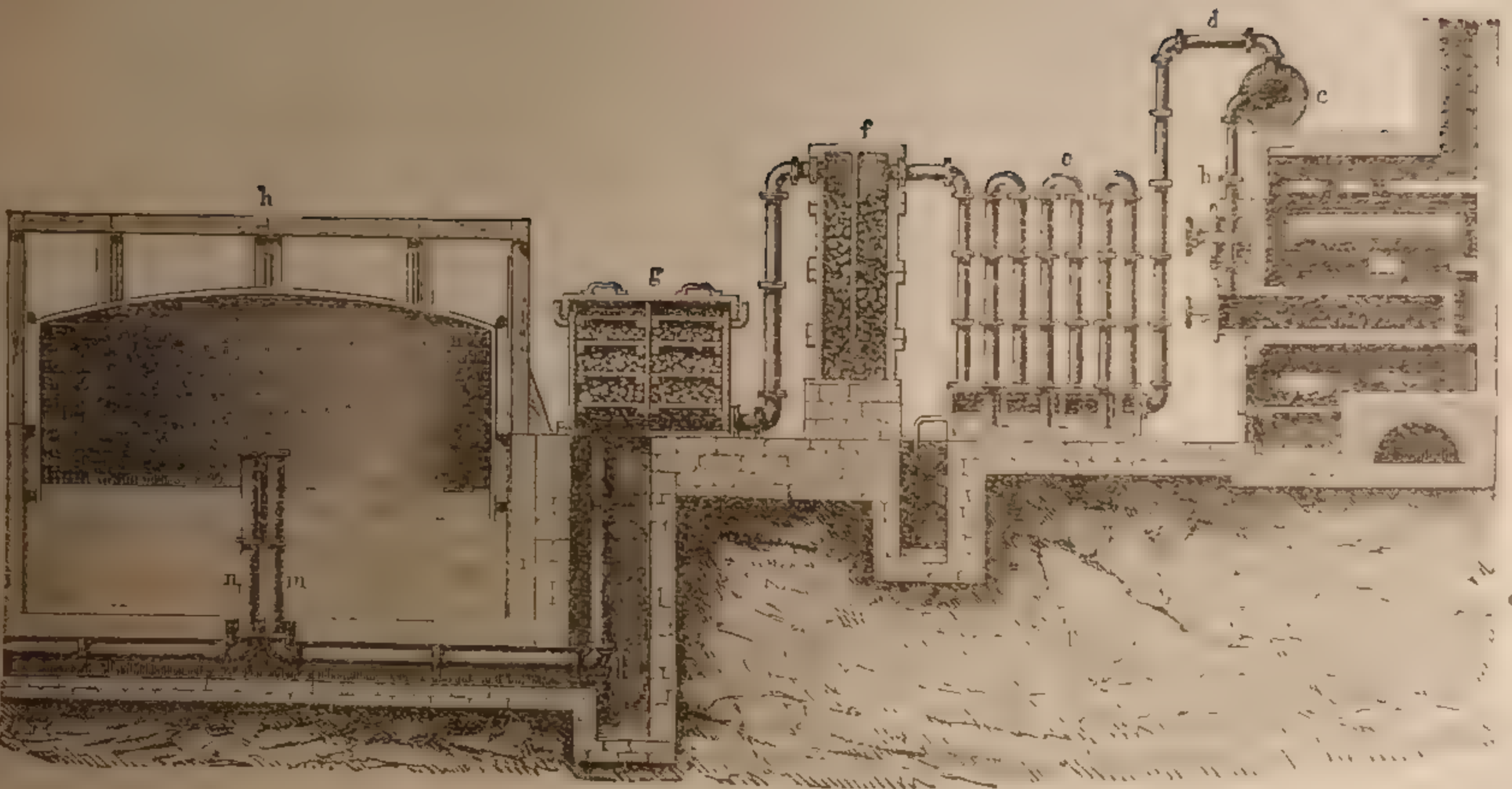



Fig. 125.

e si cercò di ottenere cogli ordinari carboni fossili, del gas molto calorifico ed a buon mercato, anche a scapito del potere illuminante.

Ora colla crisi dei carboni fossili portata dalla guerra la produ-

zione del gas è limitata per l'uso di riscaldamento e si va adattando all'uso di altri apparecchi di produzione (gassogeni) che dànno un gas principalmente formato da ossido di carbonio, idrogeno e pochi idrocarburi.

Alla produzione del gas illuminante sono quindi connesse la preparazione del catrame e dei suoi numerosi derivati, la preparazione del coke e la produzione di ammoniaca e sali ammoniacali.

Anche la produzione del *coke* per uso *metallurgico*, che si opera su larga scala, si compie distillando in grandi camere il carbone fossile adatto a tale uso (litantrace grasso). I prodotti secondari sono gli stessi indicati per l'industria del gas.

137. **Derivati alogenici degli idrocarburi.** — Dal metàno ed omologhi si ottengono derivati alogenici *per sostituzione* degli atomi di idrogeno con altrettanti atomi di alogeno. Così dal metano CH_4 si hanno:

CH_3Cl *Cloruro di metile* gas che liquefà a — 34°
CH_2Cl_2 *Cloruro di metilène* liquido che bolle a 41°
$CHCl_3$ *Triclorometàno* o *Cloroformio* liquido che bolle a 61°,5
CCl_4 *Tetracloruro di Carbonio* (già descr.) e analoghi derivati dal Br ed I.

Il cloroformio è un liquido di odor grato, etereo; è anestetico assai energico e perciò impiegato in chirurgia, ottimo solvente degli olî, dei grassi, degli alogeni. Preparasi per azione degli ipocloriti (*cloruro di calce*) sull'alcol o sull'acetone.

Dall'*etàno* C_2H_6 si hanno:

$C_2H_5.Cl$ *Cloruro di etile* liquido che bolle a 12°
$C_2H_4Cl_2$ *Cloruro di etilène* » » » » 84° ecc.
. . . .
C_2Cl_6 *Percloroetàno* solido che fonde a 187°.

Il cloruro di etilène può ottenersi direttamente dall'etilène per addizione di Cl_2, come dall'acetilène C_2H_2 può ottenersi $C_2H_2Cl_4$ e il composto *non saturo* $C_2H_2Cl_2$. Tutti questi composti in soluzione non hanno mai la molecola dissociata in ioni. Perciò, sebbene contengano uno o più atomi di alogeni, *non dànno le reazioni dei cloruri, bromuri e ioduri metallici.*

Alcoli. — Possono considerarsi come derivati dagli idrocarburi in cui un atomo di idrogeno è sostituito dall'ossidrile (OH). Corrispondenti agli idrocarburi della serie del metàno si hanno:

$CH_3.OH$	alcol metilico	o	metanolo	che	bolle	a	65°
$C_2H_5.OH$	» etilico	»	etanolo	»	»	»	78°
$C_3H_7.OH$	» propilico	»	propanolo	»	»	»	97°,4
$C_4H_9.OH$	» butilico	»	butanolo	»	»	»	116°,4 ecc.

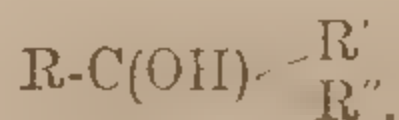
Non esistono isomeri dell'alcol metilico ed etilico, si conoscono invece due alcoli propilici

$CH_3.CH_2.CH_2.OH$ e $CH_3.CH(OH).CH_3$
alcol propilico normale bolle a 97°,4 — alcol propilico secondario bolle a 82°,[illegible]

e 4 alcoli butilici

CH_3-CH_2-CH_2-CH_2.OH	alcol butilico normale (*primario*)		che	bolle	a 117°
$(CH_3)_2$: CH-CH_2.OH	» isobutilico		»	»	a 107°
CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3	» butilico *secondario*		»	»	a 100°
$(CH_3)_3$: C.OH	» »	*terziario*	»	»	a 83°

e così 8 alcoli amilici C_5H_{11}.OH ecc. Gli alcoli si dicono dunque ***primari*** se contengono il gruppo -CH_2.OH, ossia se l'ossidrile è unito a *carbonio primario*, ***secondari*** quando contengono il gruppo = CH.OH, ossia quando l'ossidrile è unito ad un atomo di *carbonio secondario*, ***terziari*** quando contengono il gruppo ≡ C(OH), ossia quando l'ossidrile è unito ad un atomo di *carbonio terziario*. I loro schemi si possono così rappresentare.

$$\underset{\text{alcol primario}}{R\text{-}CH_2.OH} \qquad \underset{\text{alcol secondario}}{R\text{-}CH.(OH)\text{-}R'} \qquad \underset{\text{alcol terziario}}{R\text{-}C(OH)\begin{smallmatrix} R' \\ R'' \end{smallmatrix}}.$$

Per ossidazione gli alcoli primari dànno prima un'*aldeide*, poi un *acido*; gli alcoli secondari dànno un *acetone*, negli alcoli terziari per ossidazione si spezza la catena di atomi di carbonio. Daremo tra breve un cenno delle aldeidi e degli acetoni (o chetoni).

I primi alcoli citati sono liquidi mobili, solubili in acqua; da 5 a 11 atomi di carbonio liquidi oleosi poco solubili nell'acqua, i più elevati termini della serie sono solidi.

Oltre gli alcoli con un solo ossidrile (monovalenti), se ne hanno anche con due o più ossidrili e diconsi bi-, tri- . . . plurivalenti, così si ha:

il ***glicole***	$CH_2.OH\text{-}CH_2.OH$	alcol bivalente (liquido, bolle a 197°,5)
la ***glicerina***	$CH_2.OH\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2.OH$	alcol trivalente (liquido, bolle a circa 290°)
l'***eritrite***	$CH_2.OH\text{-}(CH.OH)_2\text{-}CH_2.OH$	alcol tetravalente (solido, fonde a 126°)
l'***arabite***	$CH_2.OH\text{-}(CH.OH)_3\text{-}CH_2.OH$	alcol pentavalente (solido)
la ***mannite***	$CH_2.OH(CH.OH)_4.CH_2.O.H$	alcol esavalente ecc. (solido, fonde a 165°)

Questi alcoli hanno moltissimi omologhi ed isomeri.

Eteri degli acidi minerali. — Gli alcoli si combinano agli acidi minerali eliminando una molecola d'acqua, e formando dei composti che si dicono ***eteri salini***: (1)

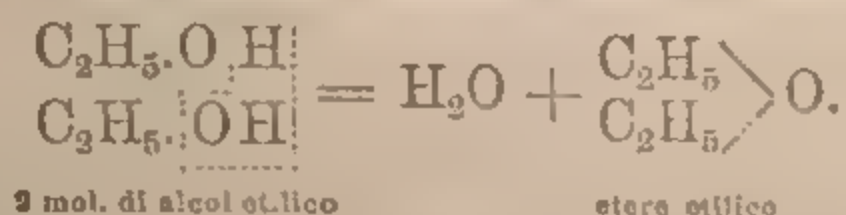
$$\underset{\text{alcol etilico}}{C_2H_5.OH} + \underset{\text{acido nitrico}}{H\,O.NO_2} \rightleftarrows \underset{\text{nitrato di etile o etere etil nitrico}}{C_2H_5.O.NO_2} + H_2O.$$

È evidente l'analogia che si ha fra questa reazione e quella degli acidi sulle basi, per cui si formano i sali. Si ottengono parimenti il *solfato*

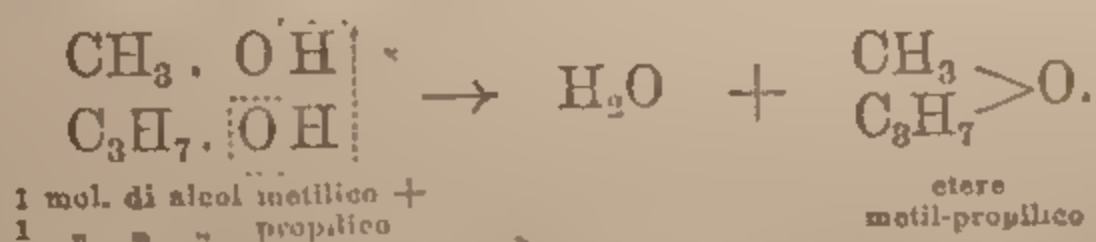
(1) Trattandosi di sostanze non ionizzate, queste reazioni non sono mai quantitative, perciò meglio che col segno = i due membri della equazione si congiungono col segno ⇄.

acido di etile (o acido etilsolforico) $C_2H_5.HSO_4$; il *solfato di etile* $(C_2H_5)_2SO_4$, e analoghi composti cogli altri acidi minerali e cogli altri alcoli.

Sottraendo una molecola d'acqua a due molecole di un alcol, restano due radicali alchilici uniti per un atomo di ossigeno. Il composto che così si origina si chiama ***etere semplice*** [1]:

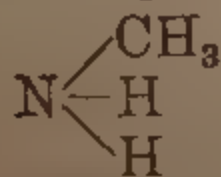
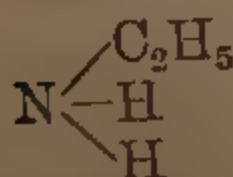
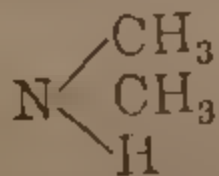
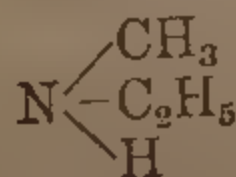
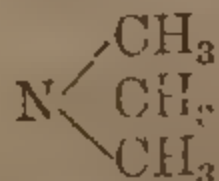
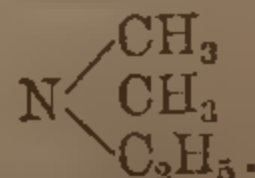
$$\begin{matrix} C_2H_5.O\,H \\ C_2H_5.\,OH \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>O.$$

2 mol. di alcol etilico — etere etilico

Se la stessa azione si esercita sopra due molecole di alcoli diversi si ha un ***etere misto***:

$$\begin{matrix} CH_3.\,OH \\ C_3H_7.\,OH \end{matrix} \rightarrow H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>O.$$

1 mol. di alcol metilico + 1 " " " propilico — etere metil-propilico

Gli eteri semplici e misti sono *isomeri* cogli alcoli, così $CH_3.O.CH_3$ (*etere metilico*) è isomero con $C_2H_5.OH$ (*alcol etilico*); $CH_3.O.C_3H_7$ (*etere metilpropilico*) è isomero con $C_4H_9.OH$ (*alcol butilico*) ecc.

Tioalcoli o mercaptani e tioeteri. — Agli alcoli ed agli eteri corrispondono composti analoghi in cui al posto dell'ossigeno troviamo lo zolfo. Così all'alcol etilico $C_2H_5.OH$ corrisponde il ***mercaptano etilico*** (*tioalcole etilico*) $C_2H_5.SH$; all'etere etilico $(C_2H_5)_2O$ il ***tiotere etilico*** $(C_2H_5)_2S$. Questi sono liquidi di odore sgradevolissimo, che coi sali metallici dànno il corrispondente solfuro.

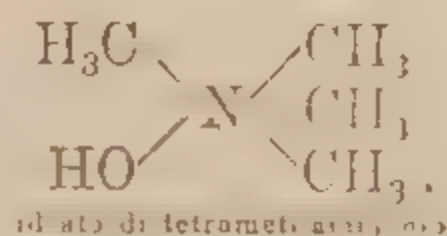
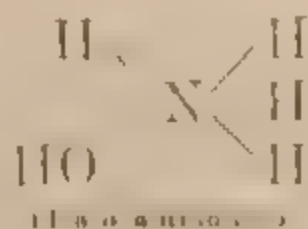
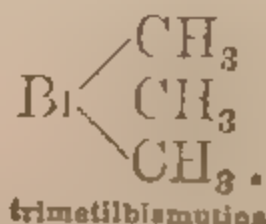
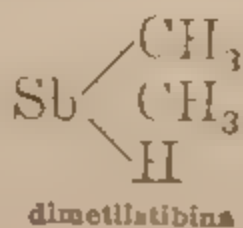
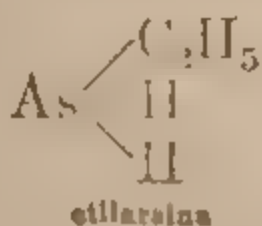
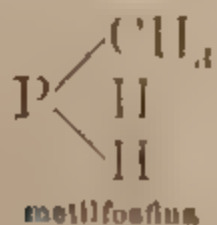
138. **Ammine.** — I radicali alchilici possono sostituire uno o più atomi di idrogeno dell'ammoniaca; i composti così ottenuti si dicono ***ammine***. Queste possono essere *primarie*, *secondarie* e *terziarie* secondo che sono sostituiti 1, 2, o 3 atomi di idrogeno da altrettanti alchili.

Sono gas o liquidi di odore pungente che spesso ricorda quello dell'ammoniaca, hanno come quella proprietà basiche, e formano sali analoghi ai sali ammonici es. $C_2H_5.NH_2.HCl$ cloruro di etilammina $(C_2H_5.NH_2)_2.H_2SO_4$ solfato di etilammina.

---

(1) Questa eliminazione di una molecola d'acqua da due di alcol, non si ottiene quasi mai direttamente coi disidratanti; ma si effettua in pratica per azione dell'acido solforico, che forma prima un acido alchilsolforico (es: *acido etilsolforico*. Si ottiene poi l'etere etilico facendo agire l'alcol sull'acido etilsolforico $C_2H_5.HSO_4 + C_2H_5.OH \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$.

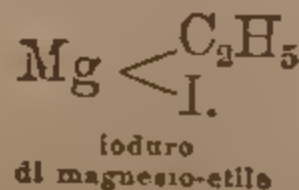
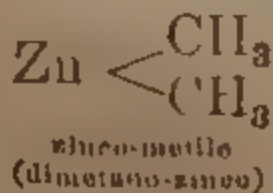
Si hanno poi anche le *basi ammoniche quaternarie* (o *ammoni*), che corrispondono all'idrato ammonico:

$$\begin{matrix} H \\ \\ HO \end{matrix} \!\!>\! N \!\!<\! \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H_3C \\ \\ HO \end{matrix} \!\!>\! N \!\!<\! \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 . \end{matrix}$$

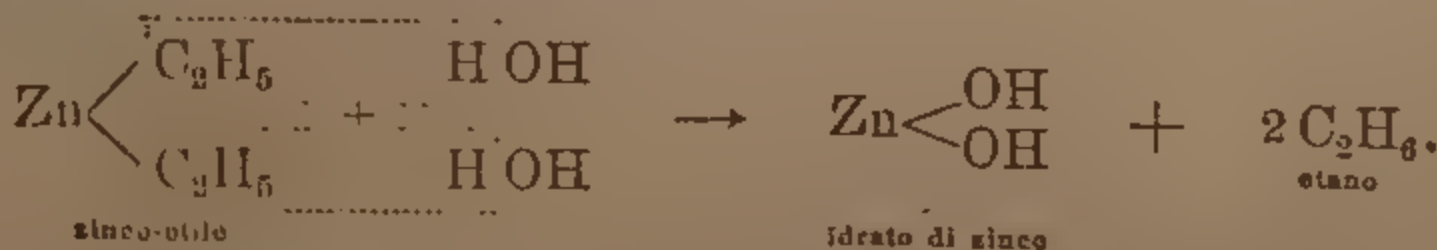
idrato ammonico — idrato di tetrametilammonio

Composti analoghi alle ammine sono le *fosfine*, *arsine*, *stibine* e *bismutine* che si possono far discendere (come le ammine da NH_3) rispettivamente da PH_3, AsH_3, SbH_3, (BiH_3). Esempi:

Nitrocomposti. — Diconsi quei composti in cui un *alchile* è legato col radicale NO_2. Es.: CH_3NO_2 (nitrometano); $C_2H_5.NO_2$ nitroetano, ecc. Si ottengono per azione degli ioduri alcalici sul nitrito d'argento: $C_2H_5I + AgNO_2 \longrightarrow C_2H_5NO_2 + AgI$, e sono molto importanti per la sintesi dei composti organici. Sono isomeri dei corrispondenti eteri dell'acido nitroso, *nitrito metilico*, *nitrito etilico* ecc.

Composti alchilmetallici. — Gli alchili possono anche legarsi direttamente ai metalli e si hanno così i composti ***alchilmetallici*** (detti impropriamente *metallorganici*). I più comuni sono quelli formati dallo zinco, ma ne esistono anche di molti altri metalli, e specialmente magnesio, mercurio, sodio e potassio. Esempi:

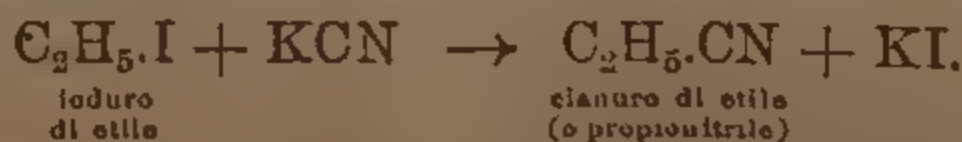
$$Zn <\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \qquad Zn <\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \qquad Mg <\begin{matrix} C_2H_5 \\ I. \end{matrix}$$

zinco-metile (dimetano-zinco) — zinco-etile (dietano-zinco) — ioduro di magnesio-etile

Sono liquidi per lo più infiammabili (anche spontaneamente), che coll'acqua dànno idrocarburi saturi:

$$Zn <\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} H\,OH \\ H\,OH \end{matrix} \longrightarrow Zn <\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2\,C_2H_6.$$

zinco-etile — idrato di zinco — etano

Nitrili e isonitrili. — I cianuri alchilici sono detti nitrili, e si ottengono dai derivati alogenici degli alcoli con cianuro potassico:

$$C_2H_5.I + KCN \longrightarrow C_2H_5.CN + KI.$$

ioduro di etile — cianuro di etile (o propionitrile)

Questi cianuri con 2 molecole d'acqua convertono facilmente il gruppo CN in gruppo CO.OH, che, come ora diremo, è caratteristico degli acidi organici; così

$$CH_3.CN + 2\,H_2O \longrightarrow CH_3.CO.OH + NH_3$$

cianuro di metile o acetonitrile — acido acetico

perciò il cianuro di metile si dice *acetonitrile*, il cianuro d'etile *propionitrile* perchè forma l'acido propionico, ecc.

Esistono degli isomeri dei nitrili che sono detti *isonitrili* o carbilammine, in cui si ammette l'esistenza del gruppo -N $\equiv$ C (coll'azoto pentavalente):

$$\underset{\text{cianuro d'etile o propionitrile}}{C_2H_5\text{-}C\equiv N} \qquad \underset{\text{etilcarbilammina (isonitrile)}}{C_2H_5\text{-}N\equiv C.}$$

Sono composti di odore intenso, sgradevolissimo, che con acqua dànno le corrispondenti ammine:

$$\underset{\text{etilcarbilammina}}{C_2H_5\text{-}N\equiv C} + 2\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{etilammina}}{C_2H_5.NH_2} + \underset{\text{ac. formico}}{H.COOH.}$$

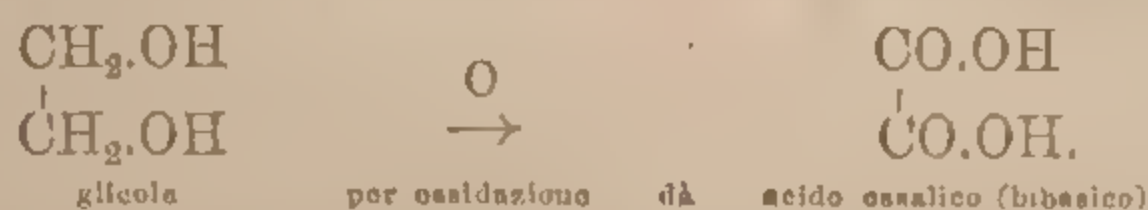
Il distacco dell'ultimo atomo di carbonio è prova che esso non era direttamente collegato al carbonio del gruppo C_2H_5- come nel cianuro d'etile.

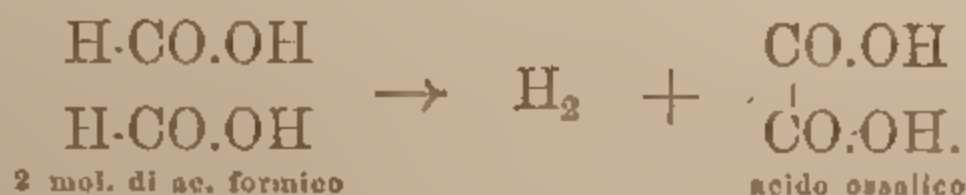
139 **Acidi.** — Per saponificazione dei nitrili o per ossidazione degli alcoli primari, il gruppo -CN e rispettivamente $-CH_2.OH$ è convertito in -CO.OH $\left(\text{cioè } -C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown OH}\right)$ detto carbossile. È appunto il ***carbossile*** il gruppo caratteristico degli acidi organici, e perciò alla serie degli alcoli derivati dalle paraffine corrispondono i seguenti acidi:

H-CO.OH	acido	formico	liquido,	bolle a	101^0	dens.	= 1,231
$CH_3.CO.OH$	»	acetico	»	» »	118^0	»	= 1,051
$C_2H_5.CO.OH$	»	propionico	»	» »	141^0	»	= 0,998
$C_3H_7.CO.OH$	»	butirrico	»	» »	162^0	»	= 0,959
$C_4H_9.CO.OH$	»	valerianico	»	» »	186^0	»	= 0,956 ecc.

Dalla tabella sopra riportata si vede come nelle serie di composti omologhi variano regolarmente tutte le proprietà. La loro formola generale è $C_nH_{2n}O_2$. I primi termini della serie sono acidi assai energici, miscibili coll'acqua; col crescere del peso molecolare diminuisce la loro energìa e la solubilità. Tutti gli acidi di questa serie sono detti ***acidi grassi***, poichè i termini superiori si trovano nei grassi naturali allo stato specialmente di eteri della glicerina, detti *gliceridi*. Tra questi acidi sono specialmente importanti quelli con 16, 17 e 18 atomi di carbonio, cui spettano le formole $C_{16}H_{32}O_2$ (acido palmitico), $C_{17}H_{34}O_2$ (acido margarico) e $C_{18}H_{36}O_2$ (acido stearico). La *palmitina* (gliceride dell'acido palmitico) ha la formola $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$ e formole analoghe hanno gli altri gliceridi. Questi acidi sono monobasici perchè *il solo idrogeno sostituibile dai metalli* (*idrogeno ionico*) *è quello del carbossile.* I sali alcalini degli acidi grassi costituiscono gli ordinarî ***saponi***; essi sono solubili e di consistenza pastosa, quelli di sodio assai duri, quelli di potassio sono invece molli. I saponi si ottengono trattando cogli idrati alcalini i grassi naturali (nella quale operazione si forma il sapone e si libera la glicerina); ovvero trattando gli acidi grassi, già separati dalla glicerina, col carbonato so-

dico. Esistono poi in corrispondenza degli alcoli polivalenti anche acidi polibasici; così al glicole corrisponde l'acido ossalico:

$$\underset{\text{glicole}}{\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array}} \xrightarrow[\text{per ossidazione}]{O} \text{dà} \underset{\text{acido ossalico (bibasico)}}{\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OH. \end{array}}$$

Questo può anche ottenersi da 2 mol. d'acido formico per eliminazione di H_2:

$$\underset{\text{2 mol. di ac. formico}}{\begin{array}{l} H{\cdot}CO.OH \\ H{\cdot}CO.OH \end{array}} \rightarrow H_2 + \underset{\text{acido ossalico}}{\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OH. \end{array}}$$

Si trova questo acido in molte piante (Oxalis, Rumex), e si ottiene in molte ossidazioni di composti del carbonio. I suoi sali (ossalati) possono esser neutri e acidi:

$$\underset{\text{ossalato acido potassico}}{\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OK \end{array}} \qquad \underset{\text{ossalato neutro potassico}}{\begin{array}{l} CO.OK \\ | \\ CO.OK \end{array}} \qquad \underset{\text{ossalato di calcio}}{\begin{array}{l} CO.O \\ | \\ CO.O \end{array}\!\!>Ca.}$$

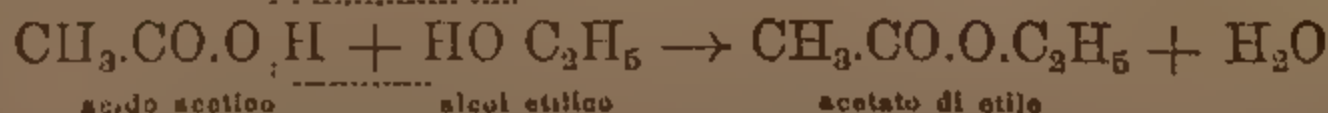
Gli ossalati alcalini e di ammonio sono solubili, quelli di calcio, stronzio e bario insolubili in acqua, solubili in acido cloridrico.

Gli acidi organici, specialmente bibasici formano sali doppî dei metalli pesanti coi metalli alcalini, ionizzati in modo che il catione è il solo metallo alcalino. Tale proprietà è utilizzata per impedire la precipitazione di alcuni metalli cogli ordinari reattivi. Così l'acido ossalico forma ossalati doppî di ferro e potassio da cui il ferro non precipita con idrato ammonico.

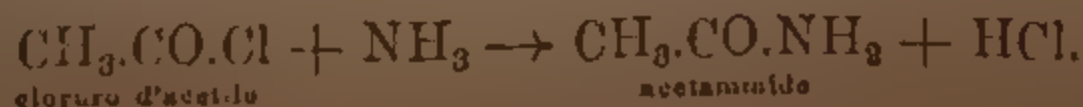
Derivati degli acidi. — Trattati con PCl_5 gli acidi organici (come tutti gli ossiacidi, v. pag. 192) dànno i corrispondenti cloruri; così l'acido acetico dà il *cloruro di acetile*:

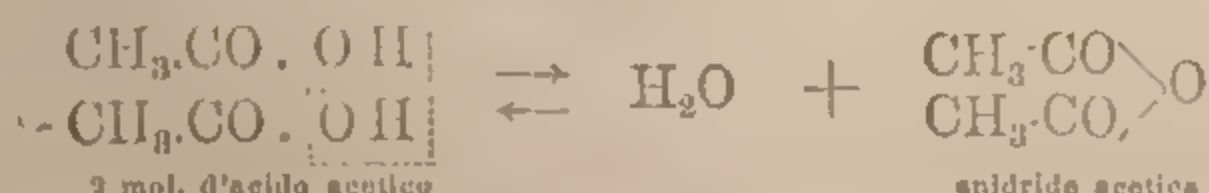
$$\underset{\text{acido acetico}}{CH_3.CO.OH} + PCl_5 \rightarrow \underset{\text{cloruro di acetile}}{CH_3.CO.Cl} + POCl_3 + HCl.$$

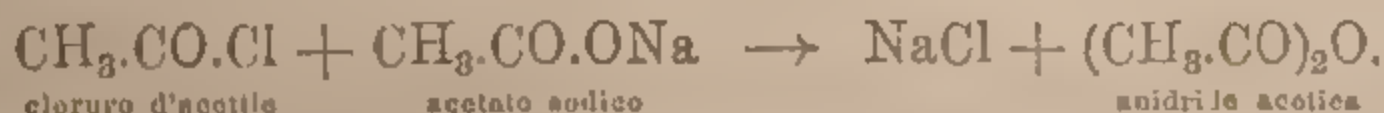
Gli acidi organici (come gli acidi minerali) si combinano cogli alcoli formando *eteri salini*. Ad esempio l'acido acetico coll'alcol etilico dà *acetato d'etile* o *etere acetico*

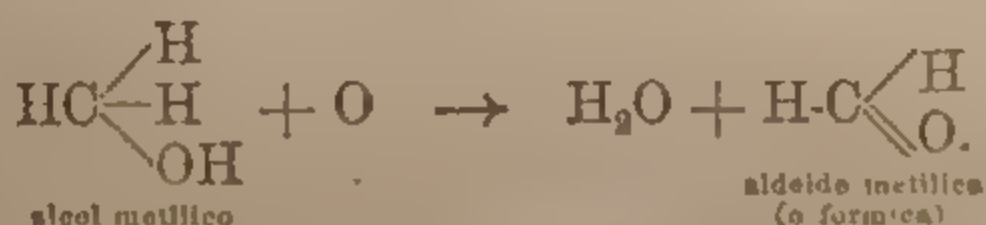
$$\underset{\text{acido acetico}}{CH_3.CO.O\,H} + \underset{\text{alcol etilico}}{HO\,C_2H_5} \rightarrow \underset{\text{acetato di etile}}{CH_3.CO.O.C_2H_5} + H_2O$$

si ottengono parimenti gli acetati di *propile, butile, amile* coi rispettivi alcoli, e i propionati, butirrati ecc. dagli acidi omologhi dell'acido acetico; molti di questi eteri si trovano nelle frutta a cui impartono l'odore caratteristico (pere, albicocche, ananassi ecc.).

I cloruri degli acidi trattati coll'ammoniaca dànno le corrispondenti *ammidi*:

$$\underset{\text{cloruro d'acetile}}{CH_3.CO.Cl} + NH_3 \rightarrow \underset{\text{acetammide}}{CH_3.CO.NH_2} + HCl.$$

Le *ammidi* sono dunque derivati degli acidi in cui l'ossidrile è sostituito da NH_2. Perdendo acqua (dal solo carbossile) questi acidi formano le corrispondenti ***anidridi***:

$$\underset{\text{2 mol. d'acido acetico}}{\begin{matrix} CH_3.CO.OH \\ CH_3.CO.OH \end{matrix}} \rightleftarrows H_2O + \underset{\text{anidride acetica}}{\begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix}\!\!>\!O}$$

Queste si ottengono per lo più per azione del cloruro dell'acido su un sale dell'acido stesso:

$$\underset{\text{cloruro d'acetile}}{CH_3.CO.Cl} + \underset{\text{acetato sodico}}{CH_3.CO.ONa} \longrightarrow NaCl + \underset{\text{anidride acetica}}{(CH_3.CO)_2O.}$$

Aldeidi. — Per ossidazione moderata degli alcoli primari il gruppo $-CH_2.OH$ si converte in $-C\begin{smallmatrix} O \\ H \end{smallmatrix}$ (gruppo aldeidico) e si formano così le ***aldeidi***:

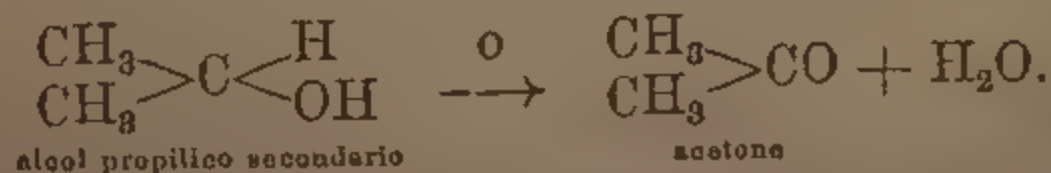
$$\underset{\text{alcol metilico}}{HC\begin{smallmatrix} H \\ H \\ OH \end{smallmatrix}} + O \longrightarrow H_2O + \underset{\text{aldeide metilica (o formica)}}{H.C\begin{smallmatrix} H \\ O. \end{smallmatrix}}$$

Prendono per lo più il nome dell'acido a cui dànno origine per ulteriore ossidazione. Così:

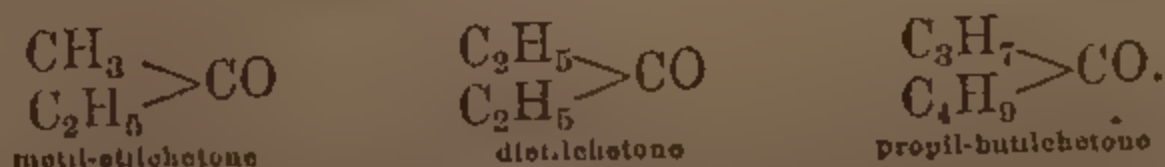
$H.COH$	aldeide formica	solubile in acqua	gas, bolle a -20^0
$CH_3.COH$	» acetica	» »	liquido, » » 21^0

Gli omologhi superiori non hanno pratica importanza.

Le aldeidi esercitano facilmente azioni riducenti: riducono a caldo i clorati a cloruri, dai sali d'argento precipitano Ag metallico, dai sali di rame Cu_2O ecc. Dànno facilmente composti polimeri, per esempio $H.COH$ (aldeide formica) dà il polimero $(H_2CO)_3$ *triossimetilene*, bianco, solido; le superiori, prodotti resinosi.

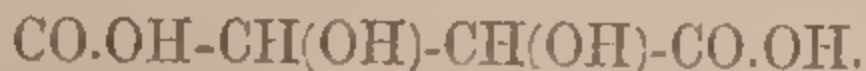
Acetoni (o *chetoni*). — Per ossidazione degli alcoli secondari si ottengono questi composti che hanno molte analogie colle aldeidi. Ossidando l'alcol propilico secondario si ha l'*acetone*:

$$\underset{\text{alcol propilico secondario}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}} \xrightarrow{O} \underset{\text{acetone}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!CO} + H_2O.$$

È questo il più comune ed importante di tali composti. È liquido di odore gradevole che bolle a $56^0{,}3$. I suoi omologhi prendono il nome degli alchili collegati col gruppo chetonico $>CO$; così:

$$\underset{\text{metil-etilchetone}}{\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!CO} \qquad \underset{\text{dietilchetone}}{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!CO} \qquad \underset{\text{propil-butilchetone}}{\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_4H_9 \end{matrix}\!>\!CO.}$$

Si ottengono per distillazione secca dei sali alcalino-terrosi degli acidi grassi insieme al carbonato dello stesso metallo.

140. **Composti a funzione mista.** — Varî dei gruppi caratteristici dei composti finora descritti possono trovarsi riuniti in un medesimo

composto di carbonio, che ha così *funzione mista*. Fra i più importanti di tali composti sono gli *acidi-alcoli* comunemente detti ***ossiacidi***. E tra questi l'***acido lattico*** (od ossipropionico) $CH_3.CH(OH).COOH$ che formasi nel latte per la composizione dello zucchero in esso contenuto, effettuata da un batterio. Il più comune di questi ossiacidi è l'***acido tartarico*** $C_4H_6O_6$ che ha due carbossili e due gruppi alcolici secondari:

$$CO.OH\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CO.OH.$$

Il tartarato acido di potassio si trova nelle feccie del vino e nel *tartaro* delle botti, ed è detto perciò *cremor di tartaro* $= KC_4H_5O_6$; il sale neutro $= K_2C_4H_4O_6$ è assai solubile e dicesi *tartaro solubile*. Si approfitta della poca solubilità del tartaro acido potassico a freddo o in soluzione alcolica per ricercare il potassio nelle sue soluzioni.

Anche l'acido citrico $C_6O_7H_8$ è un acido con tre carbossili e un ossidrile e risponde alla formola

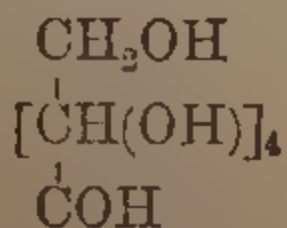
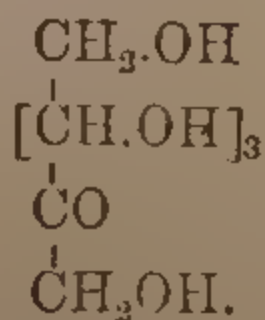
$$COOH\text{-}CH_2\text{-}\underset{\substack{|\\ COOH}}{C(OH)}\text{-}CH_2\text{-}COOH.$$

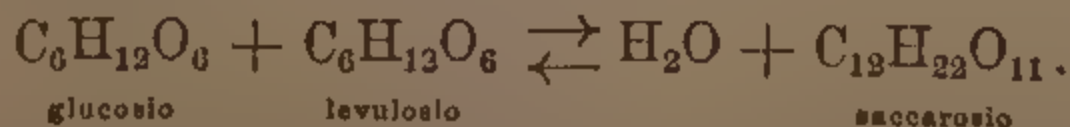
Si trova nei limoni (da cui il suo nome), negli aranci e forma sali alcalini solubili e un sale di calcio molto più solubile a freddo che a caldo.

Esistono poi *ammino-acidi* (es. l'ac. ammino-acetico $CH_2NH_2.COOH$ detto *glicocolla*), acidi aldeidici e chetonici che oltre al carbossile contengono il gruppo aldeidico o chetonico.

Importantissimi sono gli *zuccheri*, di cui i più semplici e comuni come lo zucchero d'uva o ***glucosio*** e quello del miele o ***levulosio*** rispondono alla formola $C_6H_{12}O_6$.

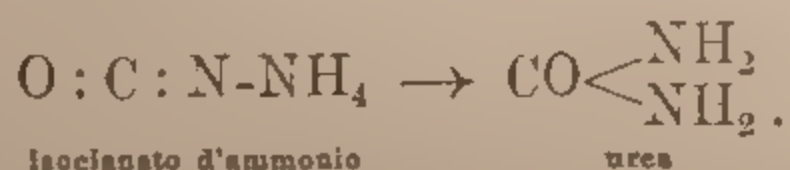
Sono alcoli polivalenti che contengono anche un gruppo aldeidico o chetonico:

$$\underset{\text{glucosio}}{\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ [CH(OH)]_4 \\ | \\ COH \end{array}} \qquad \underset{\text{levulosio}}{\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ [CH.OH]_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH. \end{array}}$$

Questi due zuccheri unendosi insieme con perdita di una molecola d'acqua, formano il ***saccarosio*** o zucchero di canna:

$$\underset{\text{glucosio}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{levulosio}}{C_6H_{12}O_6} \rightleftarrows H_2O + \underset{\text{saccarosio}}{C_{12}H_{22}O_{11}}.$$

Si dicono ***idrati di carbonio*** una serie di composti rispondenti alla formola $C_m(H_2O)_n$ in cui si comprendono oltre gli zuccheri, l'***amido*** e la ***cellulosa*** che hanno una composizione centesimale che gli fa assegnare la formola $(C_6H_{10}O_5)_x$, e di cui la grandezza molecolare non è conosciuta con sicurezza. L'amido e la cellulosa per idrolisi (assorbendo cioè H_2O) si trasformano in sostanze zuccherine, e questo è prova della analogia di costituzione cogli zuccheri stessi. L'amido è abbondante specialmente nei semi e nei tuberi di molte piante da cui appunto si estrae; la cellulosa forma le fibre del cotone,

lino, canapa, juta ecc. Trattando la cellulosa con HNO_3 concentrato ($+ H_2SO_4$) si ottiene la nitrocellulosa, che è detta *cotone fulminante*.

141. **Derivati dell'acido carbonico** — L'acido carbonico, oltre ai sali (*carbonati*) di cui abbiamo parlato a pag. 212, forma anche una numerosa serie di composti organici. Il più importante di questi è l'***urea*** o ***carbammide*** $CO{<}^{NH_2}_{NH_2}$ (ammide dell'acido carbonico), in cui, come lo dice il nome, i due ossidrili sono sostituiti da due gruppi ammidici. È questo il composto per mezzo del quale gli animali superiori eliminano la maggior parte dell'azoto dal loro organismo, e trovasi quindi abbondante nell'orina degli uomini. Fu ottenuta da Wöhler (v. pag. 217) per trasformazione dell'isocianato di ammonio con cui è isomera:

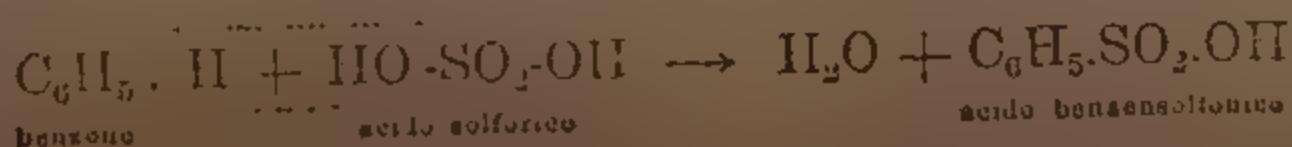
$$\underset{\text{isocianato d'ammonio}}{O:C:N\text{-}NH_4} \rightarrow \underset{\text{urea}}{CO{<}^{NH_2}_{NH_2}}.$$

È sostanza bianca, cristallizzata in aghi lunghi, striati, è solubile in acqua ed alcol, forma sali cogli acidi.

Le *uree composte* derivano dall'urea per sostituzione di atomi di idrogeno con radicali alchilici; così la *metilurea* è $CO{<}^{NH.CH_3}_{NH_2}$.

La monoammide dell'acido carbonico è detta *acido carbammico* $CO{<}^{OH}_{NH_2}$; il tioderivato corrispondente all'urea è la *solfurea* $CS{<}^{NH_2}_{NH_2}$; sostituendo l'atomo d'ossigeno dell'urea con il gruppo immidico (=NH) si ha la *guanidina* $HN{=}C{<}^{NH_2}_{NH_2}$, che è base anche più energica dell'urea e quindi forma cogli acidi molti sali ben cristallizati. Appartengono a questo gruppo altre sostanze importantissime come l'*acido urico* $C_5H_4N_4O_3$, la *xantina* $C_5H_4N_4O_2$, la *teobromina* (dimetilxantina) $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$, la *caffeina* (trimetililxantina) $C_5H(CH_3)_3N_4O_2$, che tutte contengono i resti di più molecole di urea.

142. **Derivati del benzene** o *composti aromatici.* — Il benzene come tutti gli altri idrocarburi, dà prodotti di sostituzione cogli alogeni, ad esempio il *monoclorobenzene* C_6H_5Cl, liquido incoloro che bolle a 132°; tre *diclorobenzeni* $C_6H_4Cl_2$ (*orto*, *meta* e *para*) e così fino all'*esaclorobenzene* C_6Cl_6, che fonde a 229°. Analoghi derivati dà con bromo e iodio. Contenendo 3 doppî legami dà cogli alogeni anche prodotti di addizione $C_6H_6X_2$, $C_6H_6X_4$, $C_6H_6X_6$. Per esempio per azione di eccesso di cloro sul benzene alla luce solare, si ha il composto $C_6H_6Cl_6$ detto *esacloroesaidrobenzene*. Analoghi derivati dànno gli omologhi del benzene, toluene, xilene ecc.; nonchè la *naftalina*, l'*antracene*, il *fenantrene* ecc.; di qui può aversi un'idea del numero straordinario di ***composti ciclici*** (o composti aromatici).

Coll'acido solforico, benzene e omologhi formano *acidi solfonici*:

$$\underset{\text{benzene}}{C_6H_5.H} + \underset{\text{acido solforico}}{HO\text{-}SO_2\text{-}OH} \rightarrow H_2O + \underset{\text{acido benzensolfonico}}{C_6H_5.SO_2.OH}$$

sostanze incolori, cristalline, solubili in acqua, che danno sali ben cristallizzati.

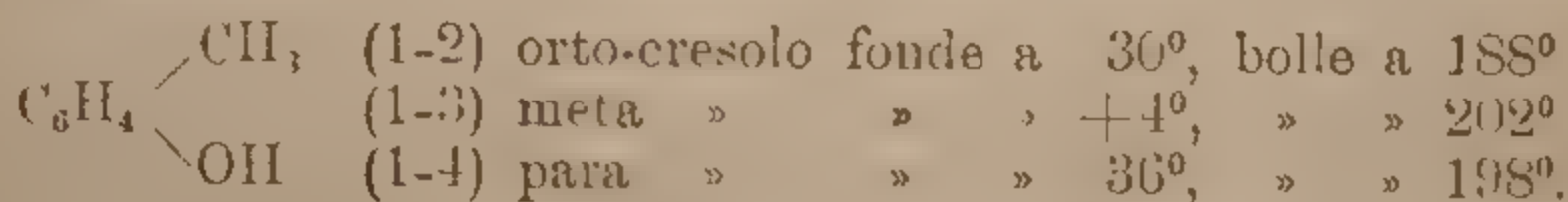
Quando l'idrogeno del nucleo del benzene (e omologhi) è sostituito dall'ossidrile, si ottengono composti dotati di proprietà speciali detti ***fenoli***, che hanno proprietà acide (a differenza degli alcoli) già manifeste alle carte di tornasole.

Il più semplice di questi composti deriva dal benzene, ha la formola $C_6H_5.OH$, è detto ***fenolo*** o *acido fenico* (anche *acido carbolico*), sostanza bianca, cristallizzata in aghi, dotata di odore caratteristico, fonde a 39°,6 e bolle a 181°. All'aria arrossa facilmente.

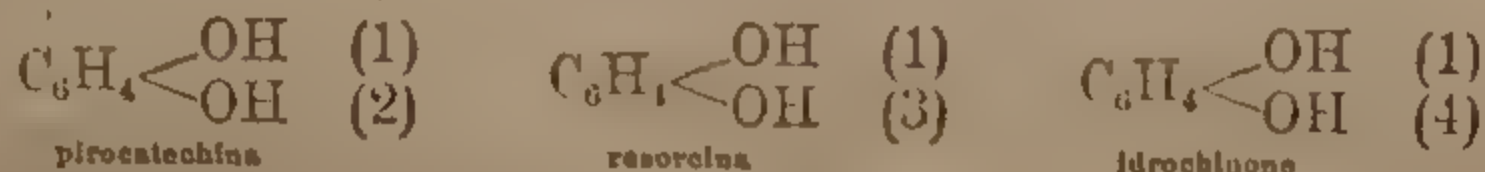
Un derivato assai importante del fenolo è l'***acido picrico*** (*trinitrofenolo*) $C_6H_2(NO_2)_3OH$, sostanza di sapore amaro, di color giallo, assai intenso nelle soluzioni, i cui sali di potassio e di ammonio, con opportuni inneschi, sono energici esplosivi.

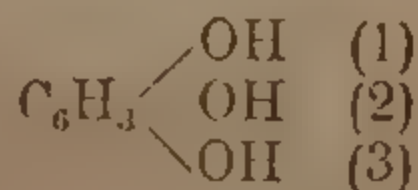
Gli omologhi superiori sono i tre ***cresoli*** (*orto*, *meta* e *para*) od *ossitolueni*.

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

(1-2)	orto-cresolo	fonde a	30°,	bolle a 188°
(1-3)	meta	» »	+ 4°,	» » 202°
(1-4)	para	» »	36°,	» » 198°.

Esistono anche i fenoli bivalenti (analogamente agli alcoli); così i tre isomeri:

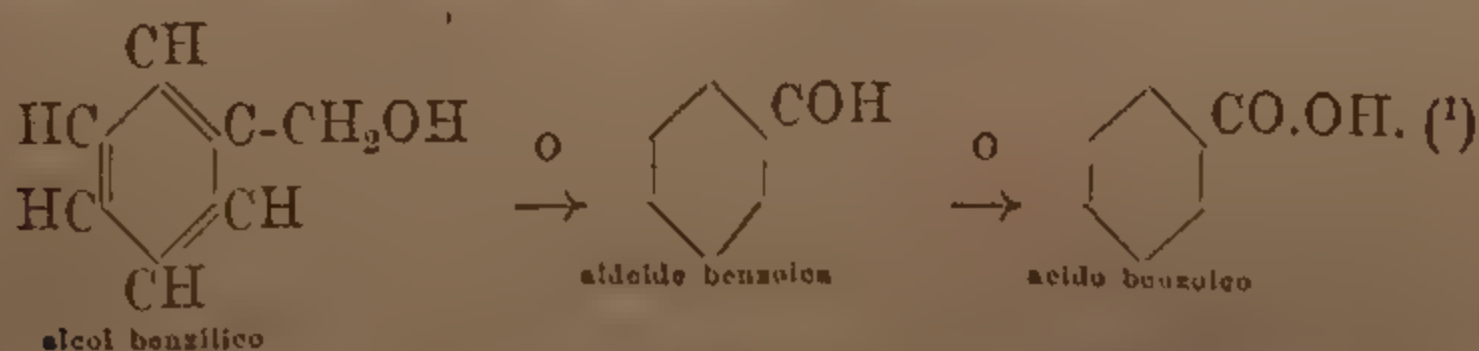
$$C_6H_4<\begin{matrix}OH & (1)\\ OH & (2)\end{matrix} \qquad C_6H_4<\begin{matrix}OH & (1)\\ OH & (3)\end{matrix} \qquad C_6H_4<\begin{matrix}OH & (1)\\ OH & (4)\end{matrix}$$

pirocatechina — resorcina — idrochinone

usati assai (specialmente l'ultimo) in fotografia, e fenoli trivalenti come l'*acido pirogallico*:

$$C_6H_3\begin{matrix}\diagup OH & (1)\\ - OH & (2)\\ \diagdown OH & (3)\end{matrix}$$

anch'esso usato in fotografia per le proprietà riducenti e nell'analisi dei gas, perchè la sua soluzione alcalina assorbe avidamente l'ossigeno.

Si hanno però anche fra i composti ciclici dei veri alcoli; ciò avviene quando l'ossidrile sostituisce l'idrogeno delle *catene laterali*: così l'alcol benzilico $C_6H_5.CH_2OH$, che dà per ossidazione l'***aldeide benzoica*** e successivamente l'***acido benzoico***.

CH
HC / \ C-CH₂OH —O→ ⬡ COH —O→ ⬡ CO.OH.[1]
HC \ / CH
CH

alcol benzilico — aldeide benzoica — acido benzoico

In maniera analoga si ottengono le altre *aldeidi* e gli *acidi aromatici*.

---

[1] Il semplice esagono si pone per abbreviazione per rappresentare il nucleo benzenico come è scritto nella prima formola. Il radicale C_6H_5 dicesi *fenile*.

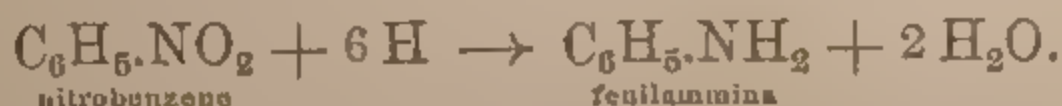
Si hanno ***eteri aromatici*** ad esempio C_6H_5-O-C_6H_5, *etere fenilico* ed eteri misti (*alifatico-aromatici*), come l'anisolo C_6H_5-O-CH_3, che è l'etere *metil-fenilico* ed è un liquido che bolle a 155°.

Trattando il benzene (e omologhi) con HNO_3 in presenza di acido solforico, che assorbe l'acqua, si ottengono i nitroderivati:

$$\underset{\text{benzene}}{C_6H_5H} + \underset{\text{acido nitrico}}{HO\text{-}NO_2} \longrightarrow H_2O + \underset{\text{nitrobenzene}}{C_6H_5.NO_2}.$$

Il nitrobenzene è liquido giallastro, dotato di spiccato odore di mandorle amare, e viene perciò impiegato in profumeria col nome di *essenza di Mirbano.*

Riducendo i nitroderivati con idrogeno nascente ($Fe + H_2SO_4$) si ottengono le *ammine*:

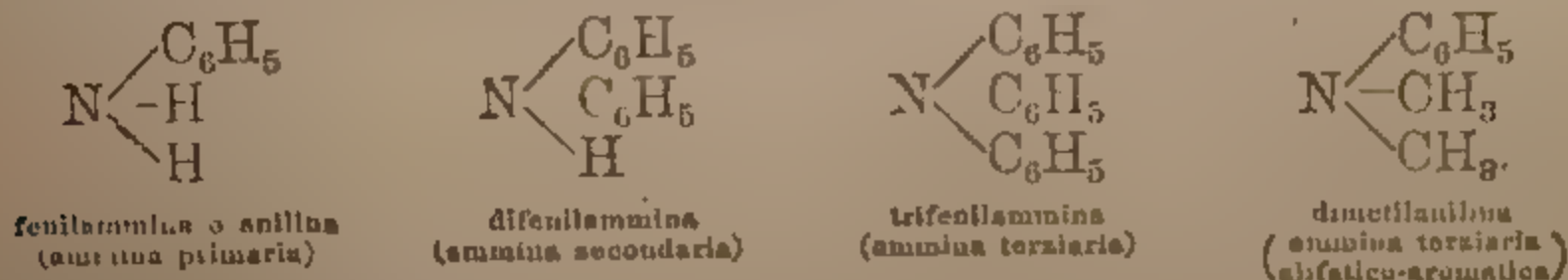
$$\underset{\text{nitrobenzene}}{C_6H_5.NO_2} + 6\,H \longrightarrow \underset{\text{fenilammina}}{C_6H_5.NH_2} + 2\,H_2O.$$

La fenilammina è sostanza notissima col nome di ***anilina***, e da essa e dai suoi omologhi si preparano gran numero di sostanze coloranti dette perciò *colori d'anilina.* Omologhi d'anilina sono le tre *toluidine* (ammine del toluolo, *orto*, *meta* e *para*), e del pari dallo xilene si ottengono le xilidine, ecc.

Si hanno anche ammine secondarie e terziarie; così:

$N \lt (C_6H_5,\ H,\ H)$ — fenilammina o anilina (ammina primaria)

$N \lt (C_6H_5,\ C_6H_5,\ H)$ — difenilammina (ammina secondaria)

$N \lt (C_6H_5,\ C_6H_5,\ C_6H_5)$ — trifenilammina (ammina terziaria)

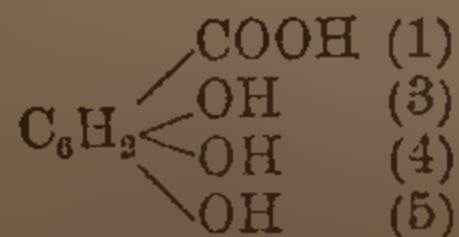
$N \lt (C_6H_5,\ CH_3,\ CH_3)$ — dimetilanilina (ammina terziaria alifatico-aromatica)

Possono due nuclei benzenici unirsi insieme formando il ***difenile*** H_5C_6-C_6H_5 da cui si hanno numerosi derivati, e più nuclei benzenici sostituire gli atomi di idrogeno del metano dando così il ***defenilmetano*** e il ***trifenilmetano***:

$$\underset{\text{difenilmetano}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}} \qquad \underset{\text{trifenilmetano}}{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}}$$

che sono i nuclei fondamentali di molte belle sostanze coloranti (*rosaniline, fuxine*), ecc.

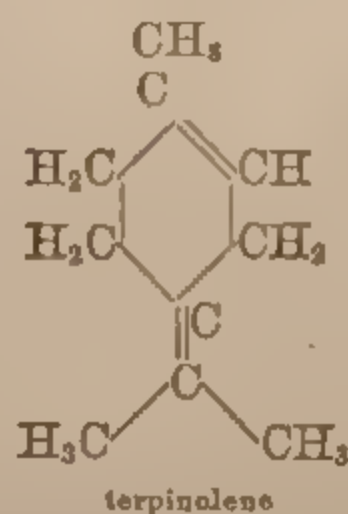
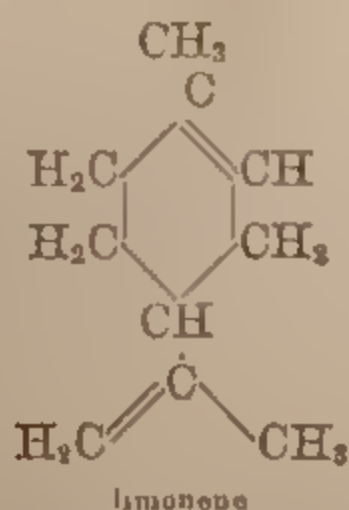
Finalmente i radicali fenilici (o ***arili***) possono legarsi ai metalli (come gli *alchili*) dando composti *arilmetallici* ad esempio il *mercurio-fenile* $Hg(C_6H_5)_2$.

Composto a funzione mista è l'***acido gallico*** (acido e fenolo).

$$C_6H_2 \lt \begin{matrix}COOH & (1)\\ OH & (3)\\ OH & (4)\\ OH & (5)\end{matrix}$$

la cui anidride (combinata forse a glucosio) forma il ***tannino*** che trovasi nelle noci, nelle galle, nel thè, nel castagno ecc. e che co-

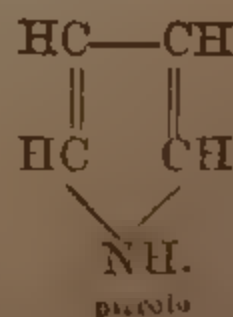
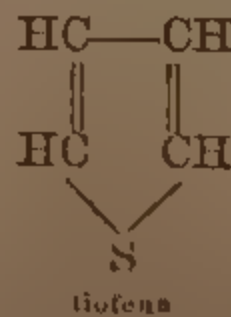
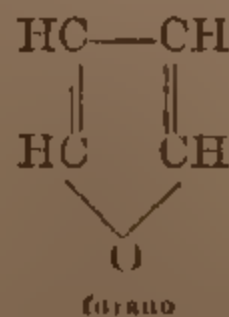
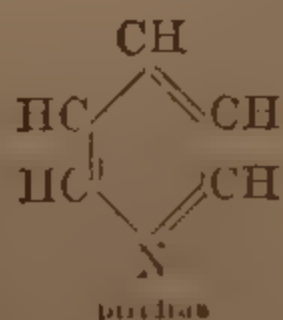
stituisce importantissimi estratti per concia, e mescolato al solfato ferroso è la base del comune inchiostro.

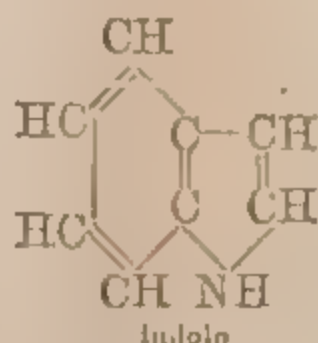
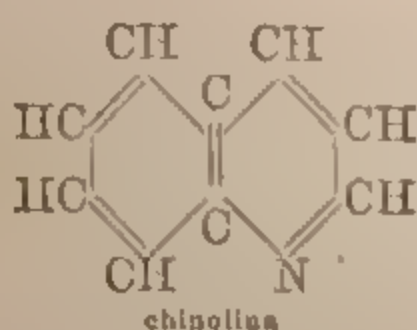
Appartengono ai composti ciclici anche i ***terpeni*** $C_{10}H_{16}$ di cui i più comuni trovansi nell'essenza di trementina (*limonene*, *terpinolene*), e ne formano la parte più volatile detta *olio essenziale di trementina*, che distilla col vapor d'acqua e da soli verso 160°; sono isomeri il *carvene*, il *silvestrene* ed altri che formano gli oli essenziali di altre piante

```
        CH3                      CH3
         C                        C
   H2C /   \\ CH            H2C /   \\ CH
   H2C \   / CH2            H2C \   / CH2
        CH                        ||C
        C                         C
   H2C //  \ CH3             H3C /  \ CH3
     limonene                  terpinolene
```

I terpeni $C_{10}H_{16}$ contengono due doppî legami poichè possono addizionare 4 atomi di bromo: si conoscono altri terpeni $C_{10}H_{18}$ con un solo doppio legame (*mentene*, *carvomentene*) e un idrocarburo saturo: il *mentano* $= C_{10}H_{20}$. La massima parte di questi terpeni hanno una catena chiusa comprendente il nucleo di 6 atomi di carbonio. Altri sono anche a catena aperta e altri policiclici (*pinene*, *canfene*).

Le ***canfore*** si possono considerare come prodotti di ossidazione dei terpeni, perchè hanno rispettivamente un atomo di ossigeno più di questi, ed hanno funzione di chetoni o di alcoli. Sono sostanze solide, dotate di odore aromatico speciale. La canfora ordinaria o del Giappone estratta da varie piante ed oggi preparata anche per sintesi, ha la formola $C_{10}H_{16}O$; fonde a 175°, è solubile in alcol, etere e negli olî, ha le funzioni di chetone. La canfora di Borneo $C_{10}H_{18}O$ ha odore molto più pungente, fonde a 198°; è un alcol secondario che si può ottenere per riduzione del precedente composto.

143. **Composti eterociclici.** — Si dicono quei composti che possiedono un nucleo (ciclo chiuso) di atomi contenenti altri elementi oltre il carbonio. I più importanti tipi fondamentali di questi composti sono la ***piridina*** C_5H_5N, il ***furano*** C_4H_4O, il ***tiofene*** C_4H_4S ed il ***pirrolo*** C_4H_5N a cui spettano le formole di struttura seguenti:

```
      CH          HC—CH      HC—CH      HC—CH
  HC /  \\ CH     ||   ||     ||   ||     ||   ||
  HC \\  / CH     HC   CH     HC   CH     HC   CH
      N             \ /         \ /         \ /
                     O           S          NH.
   piridina       furano      tiofene     pirrolo
```

Da ciascuno di essi derivano numerosi composti che hanno molte analogie coi derivati del benzene. Questi nuclei sono capaci di unirsi e di condensarsi col nucleo benzenico; si hanno per esempio: la ***chinolina*** che risulta dalla condensazione del nucleo del benzene con

quello della piridina C_9H_7N o l'***indolo*** C_8H_7N che risulta dalla condensazione del nucleo benzenico con quello del pirrolo:

chinolina

indolo

Dalla chinolina e dall'unione di nuclei benzenici con nuclei eterociclici derivano molti alcaloidi; dall'indolo si possono far derivare l'*indaco*, nota sostanza colorante estratta dall'*Isatis tinctoria* (ed ora fabbricata anche artificialmente) e i composti affini.

144. **Alcaloidi.** — Sono basi organiche per lo più secondarie o terziarie contenenti nuclei ciclici ed eterociclici, dotate spesso di spiccate proprietà medicamentose, che si trovano in molte piante.

Tutti formano sali assai stabili cogli acidi.

Alcuni sono privi di ossigeno e sono liquidi come la *coniina* (dal *Conium maculatum* o cicuta) $C_8H_{17}N$ e la *nicotina* (dal tabacco) $C_{10}H_{14}N_2$, entrambi veleni potentissimi.

Nell'***oppio*** trovasi fra i più importanti alcaloidi la *morfina* $C_{17}H_{19}NO_3$, la *codeina*, $C_{18}H_{21}NO_3$, la *tebaina* $C_{19}H_{21}NO_3$, la *papaverina* $C_{20}H_{21}NO_4$, alcuni dei quali hanno importanti applicazioni terapeutiche, tutti veleni assai energici.

Nella *china*, trovasi fra gli altri alcaloidi la *chinina* $C_{20}H_{24}N_2O_2$ base bivalente i cui sali, solfato e bisolfato, cloruro e bicloruro ecc. hanno impiego frequentissimo in medicina.

Nelle *stricnacee* trovasi la *stricnina* $C_{21}H_{22}N_2O_2$ principio attivo della *noce vomica* e la *brucina* $C_{23}H_{26}N_2O_4$ potentissimo veleno e reattivo impiegato in analisi per la ricerca dei nitrati (colorazione rossa).

Quasi tutte le piante medicamentose contengono speciali alcaloidi.

145. **Proteine.** — Si dicono anche *sostanze proteiche* o *albuminoidi* e sono fra i composti del carbonio, quelli che hanno il maggior peso molecolare (fra 10 e 16 mila) e la struttura più complicata. La loro esatta costituzione non è ancora ben nota per quanto recenti studi abbiano assai aumentato le nostre cognizioni a tale riguardo.

Contengono sempre carbonio, idrogeno, ossigeno e azoto; quasi sempre zolfo, spesso fosforo. Formano il tessuto muscolare, nervoso, i globuli rossi, e la parte solida del siero del sangue, il bianco e gran parte del rosso dell'uovo, il coagulo del latte; sono abbondanti nei semi dei vegetali, specialmente nelle leguminose. Da questo breve cenno può aversi idea della loro grande importanza.

La loro composizione centesimale è la seguente: carbonio da 50 a 55 %; idrogeno da 6,8 a 7,3 %, azoto da 15 a 25 %, ossigeno da 20 a 23,5 %, zolfo da 0,3 a 2,4 %.

Dalla demolizione della molecola delle proteine si ottengono principalmente amminoacidi della serie grassa e della serie aromatica, nonchè composti eterociclici diversi e composti organici dello zolfo

(*cistina*) e del fosforo (*acido fosfonucleinico*). Esse si dividono in:

a) *Proteine native* di cui le più semplici e meglio studiate sono le *protamine*. Queste contengono la maggior percentuale di azoto (fino al 25 %, hanno funzione basica e dànno cogli acidi sali ben cristallizzati. Sono formate principalmente da *amminoacidi* e vennero isolate principalmente dallo sperma di alcuni pesci di cui prendono il nome (***sturina***, ***salmina***, ***scombrina***, ecc.).

b) *Albumine*. Sono le sostanze proteiche più note e più comuni, possono cristallizzare, e sono insolubili in acqua, negli acidi diluiti, negli alcali e nelle soluzioni saline. Sono precipitate da soluzioni saline acide e coagulano col calore. Si trova albumina in grande quantità nel bianco d'uovo (albume) e nel siero del sangue, da cui si ricava anche per applicazioni industriali (carte fotografiche, stampa di tessuti, per chiarificante).

c) *Globuline* del siero, delle piante, del latte, sono insolubili in acqua, solubili in acidi ed alcali diluiti; sono precipitate da soluzioni saline concentrate. Si coagulano al calore, non cristallizzano.

d) *Fibrine*. Sono proteine che si rapprendono per azione di alcuni fermenti, divenendo così insolubili nell'acqua. Dal sangue fresco sbattuto si separa la *fibrina* del sangue, sostanza bianca, elastica.

e) *Nucleo-albumine*. Dal latte con acidi o coi fermenti si coagula la *caseina*, che forma la parte principale dei formaggi, che è il prototipo di queste proteine. Hanno funzione acida. I primi prodotti di decomposizione delle proteine sono i *peptoni*, termini di passaggio fra quelle e gli amminoacidi. Sono solubili e non coagulano.

Le ***nucleine*** contengono fosforo e sono costituenti principali del nucleo cellulare.

Le ***emoglobine*** sono combinazioni di una proteina con una sostanza colorata contenente ferro. Costituiscono principalmente i globuli rossi del sangue degli animali superiori.

Albumoidi si dicono quelle proteine che formano principalmente il tessuto cartilagineo e l'epidermide degli animali: così l'*elastina*, che forma la parte elastica dei tendini e ligamenti animali, e la *cheratina* che forma l'epidermide, le unghie, le corna ecc.

Enzimi. Sono sostanze *proteiche complesse*, che esercitano importantissime azioni nell'organismo degli esseri viventi. La loro azione è paragonabile a quella dei *catalizzatori*. Appartengono a questi gruppi la *ptialina* delle glandule salivari che trasforma l'*amido in zucchero*, la *pepsina* del succo gastrico che trasforma le albumine in peptoni (solubili), la *pancreatina*, l'*emulsina* ecc.

Esercizî e problemi. — *a*) Quanti litri di etilene si potranno ottenere da 500 gr. di alcol supposto il rendimento = 90 % del teorico?

b) Quanto acetilene potrà aversi da 100 gr. di carburo di calcio purissimo e qual volume occuperà a 25° ed umido, in un gazometro in cui la pressione sia = 15 cm. di acqua?

c) Quanto azoto è contenuto in gr. 1,235 di urea e qual volume occuperebbe allo stato gassoso, umido a 15° e 751 mm. di pressione?

d) Dalle formole date per la stricnina e la morfina si calcoli la loro composizione centesimale. (Vedi pag. 68).

XII. Le reazioni chimiche in rapporto al calore Equilibrî chimici Regola delle fasi.

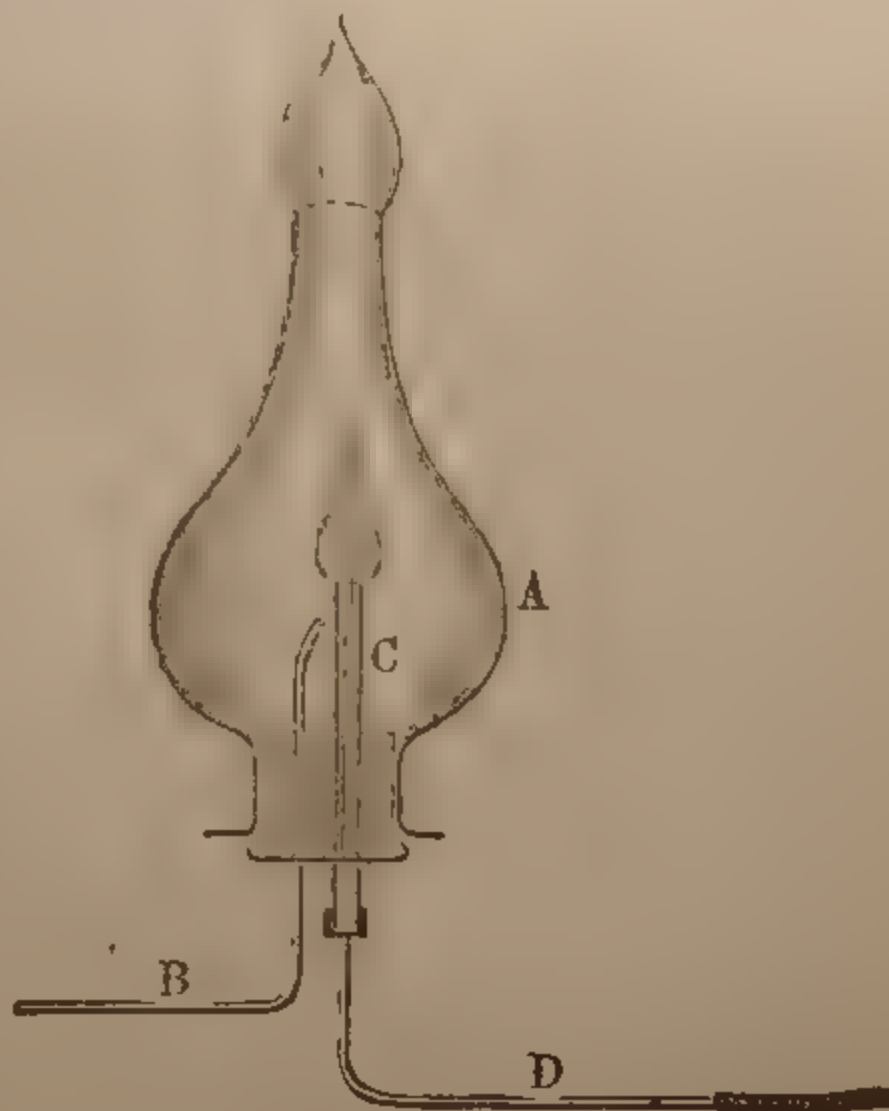
146. **Combustione.** — Abbiamo chiamato combustione (pag. 51) qualunque combinazione chimica si effettua con sviluppo di calore e produzione di luce.

Quasi tutti gli elementi possono in certe date condizioni dar luogo a combustioni. Il carbonio particolarmente, quale trovasi nelle legna, nei carboni fossili, negli olî ecc., ci dà l'esempio più comune di sostanza combustibile.

L'ossigeno, la cui combinazione coi corpi abbiamo chiamato ossidazione, può dar luogo nel combinarsi ad una combustione: ma la parte che esso sopporta sembra differente da quella dell'idrogeno o del carbonio o dello zolfo coi quali si combina.

Diconsi ordinariamente *combustibili* quei corpi che sono suscettibili di ardere in presenza di ossigeno; mentre dicesi *comburente* l'ossigeno che alimenta le combustioni.

Fig. 126.

Un'esperienza dimostra che queste denominazioni — relative alla atmosfera in cui avvengono le combustioni — non hanno un valore assoluto. A (fig. 126) è un recipiente di vetro della forma di un tubo da lumi, chiuso di sotto da un tappo a due fori. Per l'uno passa un tubo B adduttore di gas illuminante, per l'altro un tubo più grande C per cui può entrare aria. Si toglie il tubo esterno, si accende all'estremità del tubo B la fiammella del gas regolandola in maniera che sia molto piccola, poi si pone di nuovo il tubo A sopra il suo tappo. La fiammella continua a bruciare quietamente perchè dal tubo C entra aria a sufficienza: ma aumentando l'afflusso del gas, a un determinato momento si vedrà la fiammella del gas spegnersi e formarsi invece sopra C una grande fiamma pallida; è questa l'aria che brucia nel tubo pieno di gas; come si può provare dando fuoco alla parte superiore del tubo A all'eccesso di gas che sfugge. Si può inoltre mostrare che la fiamma formatasi in C è proprio aria che brucia nel gas, introducendovi per un sottile tubo D una fiammellina di gas, che

continua a bruciare nell'interno di essa. Quindi le parole *combustibile* e *comburente*, si riferiscono piuttosto al gas che è in difetto o in eccesso anzichè alle loro proprietà.

La combustione è viva quando l'ossigeno abbonda, la temperatura si innalza molto, e i prodotti della combustione vengono eliminati man mano che si formano, come nei fornelli con tiraggio a corrente di aspirazione.

La combustione è lenta quando non si verificano tutte queste condizioni, e specialmente quando l'ossigeno è deficiente e viene somministrato o preso a poco per volta.

Fig. 127.

Fig. 128.

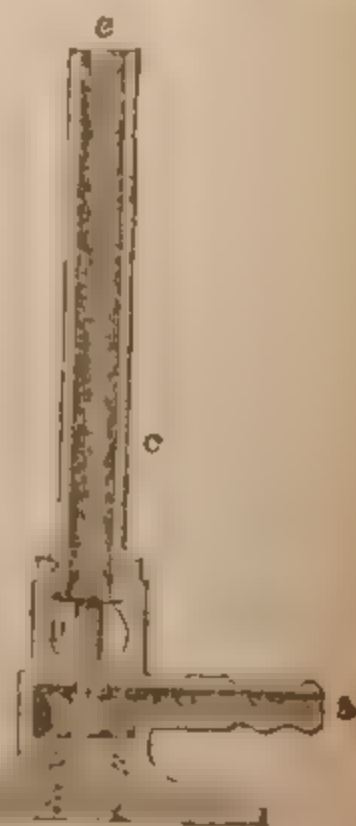
Per far sì che il gas-luce riceva la quantità sufficiente di ossigeno per bruciar bene, così da non lasciare parte alcuna di carbonio incombusta è universalmente adoperata la *lampada* o *becco Bunsen* che si vede nella figura 127 e di cui la figura 128 rappresenta lo spaccato.

In essa entra il gas da *a* e giunge in *b* attraversando una piccola apertura, mentre, il gas nel salire il tubo *c* richiama in pari tempo dal foro *d* una certa quantità d'aria, cosicchè in alto dalla bocca della canna *e* esce una mescolanza di gas coll'aria che brucia completamente. L'anello *f* girevole serve a regolare l'afflusso dell'aria facendo l'apertura più grande o più piccola. Quando si dia accesso alla maggior quantità possibile di aria la fiamma è incolora e molto calorifica, se invece si chiude l'apertura *d* la fiamma è luminosa, ma meno riscaldante.

Fig. 129.

147. **Fiamma.** — Quando un gas brucia in una atmosfera di un'altro gas costituisce una fiamma. Dicesi fiamma la zona ove si effettua la combustione di due gas. Nella combustione dei corpi solidi non si produce fiamma; per esempio non si ha fiamma quando arde il coke; quando il ferro brucia nell'ossigeno ecc. Quando però nella combustione di solidi o liquidi, per la elevata temperatura si formano prodotti gassosi combustibili, allora si forma la fiamma, come avviene allorchè brucia un pezzo di legno, una candela, un lume ad olio o petrolio ecc.

La fiamma tende ad essere verticale, perchè i gas, — almeno alla temperatura alla quale si producono — sono più leggeri dell'aria. Si distinguono nella fiamma, come si vede dalla figura 129 una parte centrale *a*, quasi fredda e oscura: una parte luminosa *b* che forma un cono intorno alla parte oscura; ed un contorno *c* sottile, indeterminato, più luminoso verso l'alto, più azzurrognolo dalle parti.

La luminosità o lo splendore della fiamma dipende dalla incandescenza delle particelle solide che contiene sospese. Per questa ragione il cono intermedio è il più luminoso, mentre il cono esterno di tutte le fiamme (dove le particelle solide per il maggior afflusso di aria sono bruciate) è più oscuro, ma più calorifico.

La parte interna e media della fiamma in cui l'ossigeno è in difetto, ha proprietà *riducente*, la parte esterna invece è *ossidante*; tali proprietà si utilizzano nell'analisi chimica per mezzo di apposito strumento detto *cannello ferruminatorio* (fig. 130), con cui soffiando nella fiamma si possono ottenere facilmente ossidazioni e riduzioni di piccole quantità di sostanza, secondo il modo con cui si opera.

La fiamma dell'idrogeno puro è scolorita, perchè scevra di particelle solide: gli idrocarburi gassosi dànno per lo contrario fiamme tanto più luminose; quanto più sono ricchi di carbonio, purchè siano fatti bruciare in modo da combinarsi colla conveniente quantità di ossigeno.

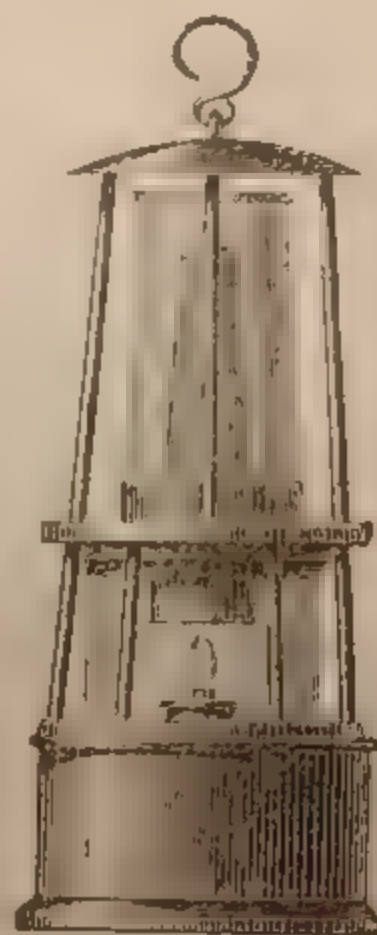



Fig. 130.

Fig. 131.

Si può verificare che quando i corpi gassosi infiammati si raffreddano, cessa la combustione; infatti intercettando una fiamma con una rete metallica (fig. 132), che assorbe calore, si vedono al di sopra fumi o vapori,

Fig. 132.

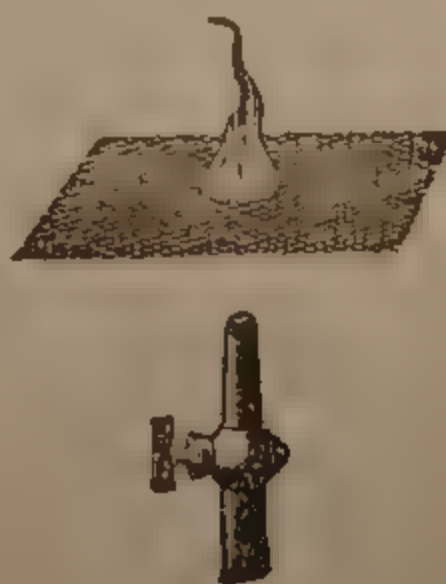



Fig. 133.

ma non passa la fiamma. Si può dimostrare però che i gas passano al disopra della rete comunicando ad arte l'accensione ad essi ed allora la combustione avviene solo al disopra della rete medesima (fig. 133). Su questa proprietà è fondata la lampada di sicurezza ideata da Davy e molto usata nelle miniere. È questa (fig. 131) una lampada ad olio in cui la fiamma è separata dall'aria esterna, in basso da un robusto vetro cilindrico e nella parte superiore da una rete metallica. Poichè la fiamma non traversa la rete, si può senza pericolo introdurre questa lampada in un ambiente, in cui sia un miscuglio gassoso esplosivo, come il *grisou* delle miniere.

Nozioni di termochimica.

118. **Generalità e strumenti di misura.** - Tutti i fenomeni chimici avvengono con una qualche modificazione dello stato termico dei corpi; e sempre o si svolge calore, o ne viene assorbito. Anche nello studio sommario e rapido che abbiamo fatto della sintesi chimica abbiamo trovato frequenti esempi di sostanze, che nell'atto della loro combinazione svolgono grandi quantità di calore. Ad esempio: allorchè si proietta nel gas cloro della polvere d'arsenico, o di antimonio, o limatura di ferro, questi corpi all'istante si combinano, e si svolge tale quantità di calore, che vediamo i metalli stessi divenire incandescenti.

La energia chimica e il calore possono trasformarsi l'uno nell'altro secondo il principio della *conservazione della energia*; e perciò allorchè l'energia chimica per dato e fatto di una combinazione diminuisce, si verifica che si è trasformata in energia calorifica. Occorre notare però che l'energia chimica può in molti casi trasformarsi anche in altre forme di energia (specialmeate elettrica), ed inoltre può una parte di essa essere impiegata per un aumento di volume nella massa,

ovvero aversi sviluppo di energia per il diminuito volume della massa dopo la reazione. Perciò se lo studio del calore sviluppato nelle reazioni può darci un criterio del lavoro chimico, non può senz'altro esser preso per misura di tale lavoro.

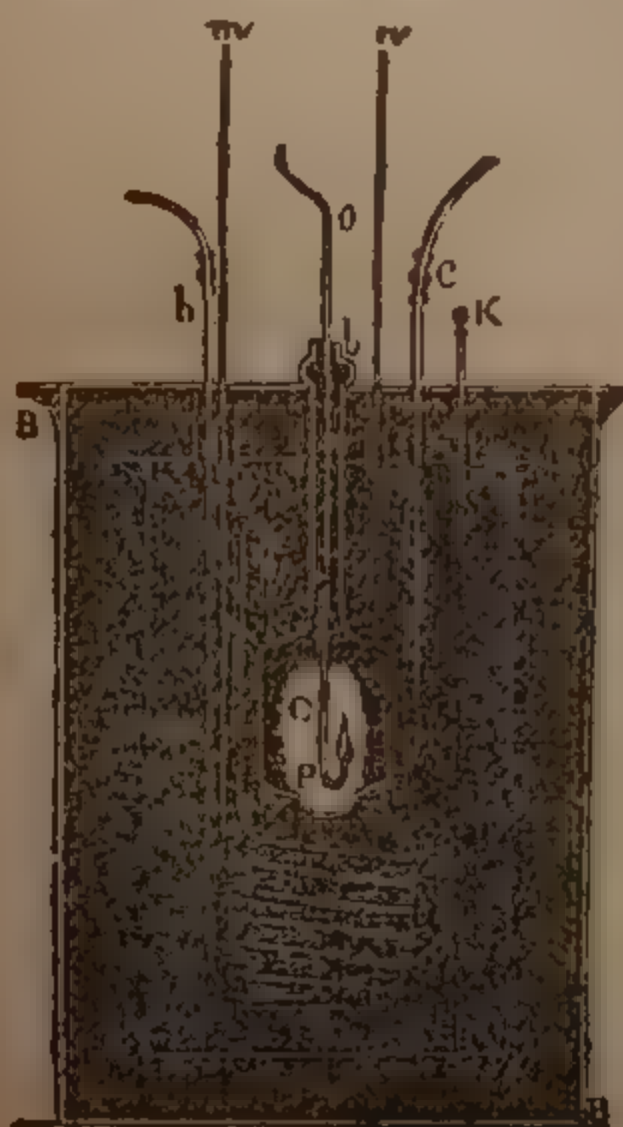



Fig. 134.

Qualche rapporto fra le azioni chimiche ed il calore era noto già agli antichi chimici: i quali l'avevano però mal compreso, e il calore che si svolge in certe combinazioni fu ritenuto nel secolo decimosesto per un agente che venne denominato *flogisto*, e gli ossidi furono detti metalli deflogisticati, perchè infatti nell'ossidarsi i metalli lasciano svolgere calore, e perdono (come diciamo oggi) energia chimica. (V. pag. 153).

Si misurano le quantità di calore svolto o assorbito nelle reazioni, per mezzo dei *calorimetri*.

La fisica descrive i principî generali della calorimetria, ed i calorimetri. Qui diremo brevemente soltanto dei calorimetri più comunemente adoperati oggi dai chimici.

Calorimetro a combustione di Favre e Silbermann (fig. 134). È specialmente adatto a misurare il calore che si svolge nella combustione dei gas, e consta di un vaso cilindrico di rame dorato o di platino C, in cui si opera la combustione, immerso in un vaso A ripieno di acqua. Il calore che si produce nella combustione si comunica all'acqua del calorimetro, che è situato in un altro vaso esterno per impedire scambi di calore coll'ambiente. Si fa entrare pel tubo O il gas che deve bruciare alla sua estremità P; pel tubo *cd* l'ossigeno necessario alla combustione, e si fanno circolare i prodotti di questa in

un serpentino che sta al disotto del recipiente ove si ha la combustione ed è anch'esso circondato dall'acqua del calorimetro. L'aumento di temperatura dell'apparecchio è misurato dai termometri m ed n.

Per la combustione delle sostanze solide è impiegata per lo più la *bomba calorimetrica* di Berthelot in cui la combustione avviene in atmosfera d'ossigeno compresso, in un apparato chiuso immerso in un recipiente d'acqua.

Calorimetro di Bunsen (fig. 135). — Si compone di un recipiente di vetro, W, che si riempie di acqua pura la quale vien fatta in parte ghiacciare raffreddando fortemente il tubo PJ; questo recipiente è saldato con un tubo ad U terminato all'altro ramo con un imbuto a rubinetto, che chiude a smeriglio la svasatura F ed è congiunto al tubo graduato R. Il tubo ad U e la vaschetta F si riempiono di mercurio (Q).

Poi si immerge l'apparecchio in un grosso bicchiere S ripieno di ghiaccio fondente, e si nota il punto del tubo graduato dove si ferma il mercurio, indi si introducono nel tubo di vetro PJ le sostanze che si vogliono far reagire. Pel calore che si svolge una parte del ghiaccio fonde (diminuisce perciò il volume), e il mercurio si ritira. Si determina il valore della caloria previamente, notando di quanto diminuisce il volume del mercurio, quando si introduce nel tubo un dato peso di una sostanza (per esempio platino), di cui si conosca il calore specifico, scaldato a 100°.

Il calorimetro di Bunsen è stato modificato da Than per servire alla combustione.

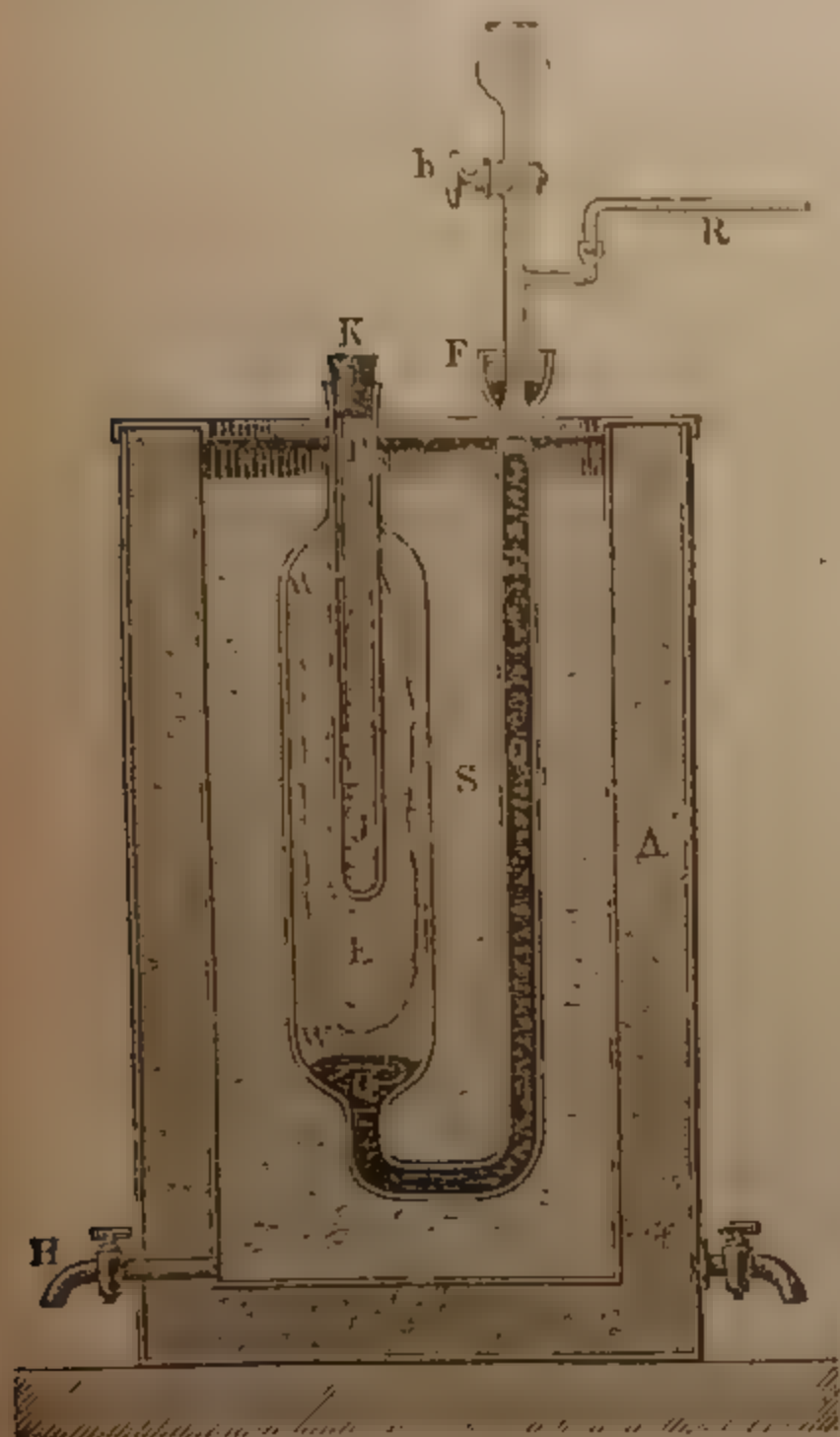



Fig. 135.

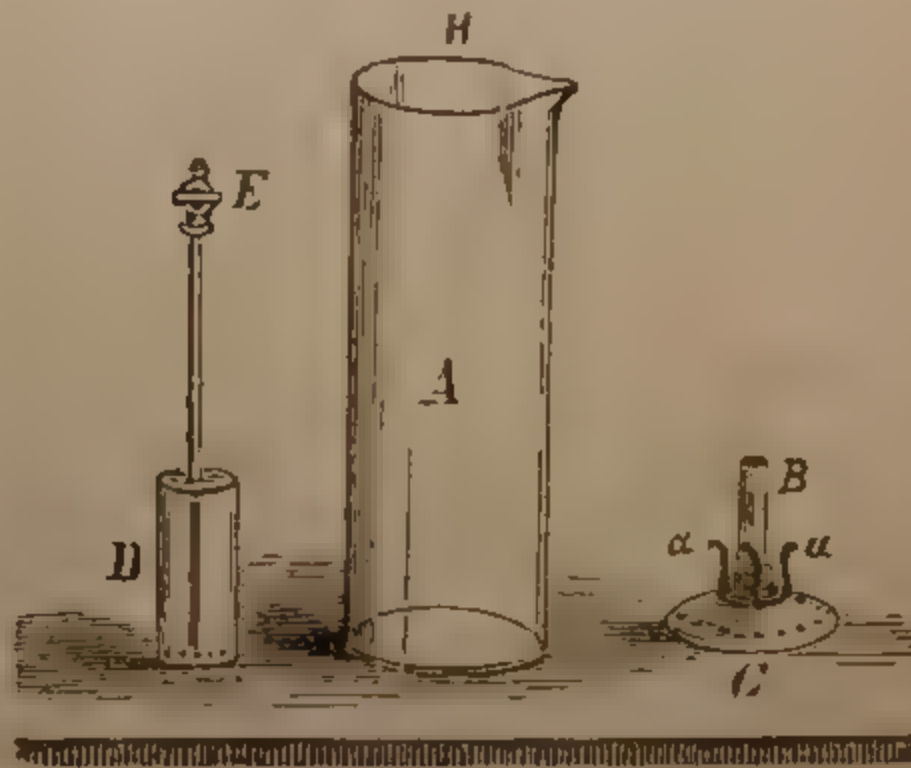



Fig. 136.

Calorimetro di Thompson (fig. 136). — Il calorimetro di Thompson, molto usato per determinare il valore industriale dei combustibili solidi, consiste in un vaso di vetro A di circa 3 litri di capacità, contenente acqua; di un cilindro metallico B che deve contenere il miscuglio della sostanza che dovrà bruciare insieme col clorato potassico e nitro, che svolgeranno l'ossigeno. Il cilindro B è appoggiato sopra un sostegno C, e la camera di combustione è costituita dal cilindro di rame D aperto in fondo, che può coprire il cilindro B combaciando colla base C. I gas che si sviluppano nella combustione escono per i fori che sono vicini alla base del cilindro D, e traversano l'acqua aumentandone la temperatura. Questa viene misurata prima e dopo con un buon termometro.

Calorimetro di Berthelot (fig. 137). — Il calorimetro di Berthelot consta di un recipiente di platino, col coperchio forato in vari punti. In esso si muove un agitatore, per rimescolare le varie sostanze. Il vaso di platino è contenuto

entro un vaso di rame argentato, e posa su tre pezzetti di sughero. Il vaso di rame sta dentro un terzo recipiente di ottone con coperchio forato. Finalmente il tutto è immerso in un grande recipiente cilindrico con acqua, e avvolto con feltro di lana. I termometri che si adoperano vengono essere sensibili fino al centesimo di grado.

Le reazioni avvengono in seno all'acqua del recipiente interno di platino, oppure in un vaso per combustione apposito, provvisto di serpentino di platino, simile a quello usato da Favre

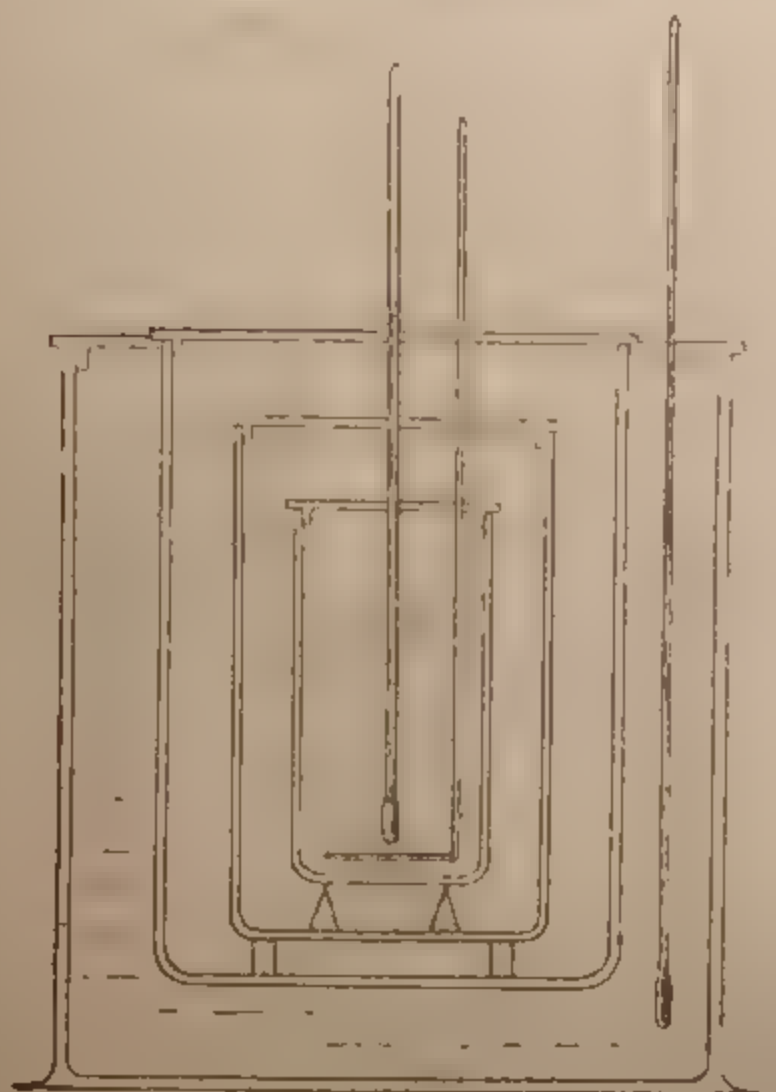



Fig. 137.

149. Relazione fra l'energìa chimica ed il calore. — Diconsi ***esotermiche*** (o *termopositive*) le reazioni da cui si svolge calore, ed ***endotermiche*** (o *termonegative*) quelle in cui si ha assorbimento di calore. Così idrogeno e ossigeno che si combinano formando acqua e svolgendo calore, ci dànno esempio di una reazione esotermica, mentre ossigeno e azoto quando si combinano per formare ossido nitrico assorbono calore e questa reazione dicesi endotermica.

Per unità di misura si prende la quantità di calore necessaria per scaldare di un grado un Kg. di acqua (grande caloria), ovvero la quantità di calore necessaria per riscaldare di un grado 1 gr. di acqua (piccola caloria), [1] che è perciò la millesima parte della precedente.

Dicesi ***calore di formazione*** di un determinato composto il numero di calorie svolte o assorbite nella formazione di ***una grammimolecola*** del composto medesimo dai suoi elementi: per la legge della conservazione di energìa, il calore di formazione deve essere perfettamente uguale e di segno contrario al ***calore di decomposizione*** della stessa sostanza.

Sappiamo per es. che cloro e idrogeno hanno affinità molto grande fra loro; l'esperienza mostra che nella combinazione di gr. 35,5 di Cl con 1 gr. di H si svolgono 22 grandi calorie, mentre bromo e idrogeno, che si combinano con tanta minore energia, svolgono solo 8,4 calorie; e iodio (solido) e idrogeno, non solo non svolgono, ma assorbono calore nel combinarsi, nella somma di 6,2 Cal.: e ciò *indipendentemente dalla velocità della reazione.* Possiamo perciò asserire che « *la quantità di calore svolta o assorbita in una reazione chimica è indipen-*

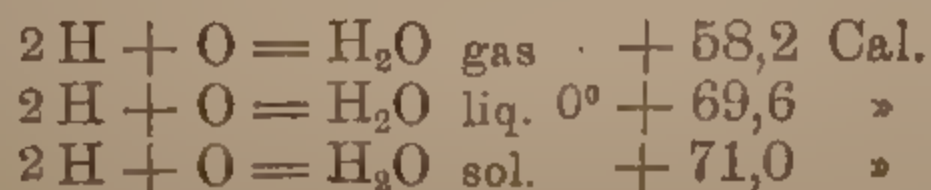
(1) Si suole scrivere il numero delle grandi calorie facendolo seguire dal segno: *Cal.*, e quello delle piccole calorie dal simbolo: *cal.*

Talora però, per facilitare i confronti fra le varie specie di energia, usasi come unità di misura delle quantità di calore anzichè la *caloria*, il *joul*. Il *joul* (j) vale 0,239 cal. e il *kilo-joul* (J) vale perciò 239 cal.

dente dal tempo in cui quella si compie », poichè un gr. di idrogeno sviluppa 22 calorie tanto quando si combina con 35,5 di cloro lentamente alla luce diffusa, quanto se si faccia bruciare rapidamente in una atmosfera di cloro gassoso.

Naturalmente i mutamenti dello stato termico sono varî a seconda dello stato fisico delle sostanze reagenti e di quelle prodotte. Così l'esperienza mostra, che un grammo di idrogeno bruciando svolge 29,1 Cal., e che per formare 18 gr. (cioè una grammimolecola) di acqua si svolgono $2 \times 29,1 = 58,2$ Cal. Però le calorie ora dette si svolgono solo se l'acqua prodotta si mantiene allo stato di vapore; che se (come d'ordinario avviene) l'acqua prodotta diventa liquida, il numero delle calorie sviluppate aumenta di altre 9,6 Cal.; giacchè nella condensazione del vapore acqueo si svolge calore, [1] e se poi l'acqua prodotta si fa raffreddare fino a 0^0, si svolgono ancora altre 1,8 Cal.; talchè in tutto le calorie svolte nella combustione di due gr. di idrogeno sono 69,6, comprendendosi in esse le calorie che si liberano pel condensamento del vapore acqueo prodotto e pel raffreddamento dell'acqua a 0^0. Che se poi si volesse ottenere acqua solida (ghiaccio), il calore aumenta ancora di 1,4 Cal.

Si sogliono scrivere queste reazioni termochimiche così:

$$2\,H + O = H_2O \text{ gas} \quad + 58,2 \text{ Cal.}$$
$$2\,H + O = H_2O \text{ liq. } 0^0 + 69,6 \quad »$$
$$2\,H + O = H_2O \text{ sol.} \quad + 71,0 \quad »$$

Si deve inoltre ricordare che alle reazioni chimiche non prendono parte gli atomi liberi, ma le molecole formate dall'aggruppamento di essi: ora il calore di formazione dell'acqua non esprime tutto il calore che dovrebbe aversi da *atomi liberi* di idrogeno che si unissero ad *atomi liberi* di ossigeno, ma la differenza fra il calore di decomposizione delle molecole H_2 ed O_2 e il calore di formazione di H_2O.

Le modificazioni di stato termico, adunque, si dirà più esattamente che *esprimono la somma dei lavori fisici e chimici compiuti in una reazione.*

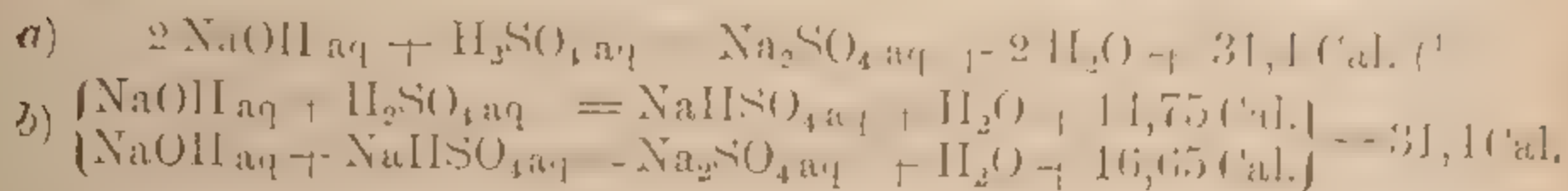
150. **Legge di Hess.** — Spesso le reazioni chimiche passano per diversi stadi intermedî, e si può ottenere uno stesso composto chimico direttamente o per via indiretta. Si è riconosciuto che, qualunque sia la strada tenuta, la quantità di calore svolto od assorbito, o meglio la *quantità di energia svolta od assorbita*, è la stessa; e per dare un esempio, diremo che si prova sperimentalmente che è uguale la quantità di calore che si svolge nel preparare una soluzione di solfato sodico, mescolando direttamente 2 NaOH (80 gr.) con H_2SO_4 (98 gr.) nell'acqua in modo da formare Na_2SO_4, come mescolando prima NaOH (40 gr.) con H_2SO_4 (98 gr.) in modo da ottenere $NaHSO_4$, e aggiungendo

---

[1] Come è noto le calorie di vaporizzazione dell'acqua a 100° sono 536 perciò $536 : 1000 = x : 18$; ed $x = 9,648$.

ancora NaOH (40 gr.) in modo da formare Na_2SO_4. Infatti.

a) $2\,NaOH\,aq + H_2SO_4\,aq = Na_2SO_4\,aq + 2\,H_2O + 31,1$ Cal. [1]

b) $\left.\begin{array}{l} NaOH\,aq + H_2SO_4\,aq = NaHSO_4\,aq + H_2O + 14,75\text{ Cal.} \\ NaOH\,aq + NaHSO_4\,aq = Na_2SO_4\,aq + H_2O + 16,65\text{ Cal.} \end{array}\right\} = 31,4\text{ Cal.}$

È questo un principio fondamentale di termochimica, che stabilito da G. Hess (1840), è stato applicato da Berthelot e da altri vantaggiosamente per trovare le quantità di calore, che non si possono determinare per via diretta, e si chiama principio *della equivalenza calorifica delle trasformazioni chimiche* e può esprimersi brevemente così: « *la quantità di calore sviluppata o assorbita da un sistema* (*insieme* « *di corpi*) *in cui avvengano mutamenti fisici o chimici, dipende unica-* « *mente dallo stato iniziale e dallo stato finale di essi, indipendentemente* « ***dagli stati intermedî per cui passa il sistema*** ».

Vogliasi, per es., determinare il calore di formazione dell'idrogeno solforato, che non si può valutare direttamente: si può determinare il calore di combustione dell'idrogeno, quello dello zolfo, e il calore di combustione dell'idrogeno solforato. Ora per la legge di Hess è evidentemente:

$$\underbrace{\text{Calore di combustione } H_2}_{69,0 \text{ Cal.}} + \underbrace{\text{Calore di combustione di } S}_{69,26 \text{ Cal.}} =$$

$$= \underbrace{\text{Calore di combustione } H_2S}_{133,46 \text{ Cal.}} + \underbrace{\text{Calore di formaz. di } H_2S}_{x \text{ Cal.}}$$

e perciò: $x = 69,0 + 69,26 - 133,46 = 4,8$ Cal.

Calore di formazione dell'ossido e dell'anidride carbonica. — Applicheremo subito la legge di Hess per determinare il calore di formazione dell'ossido di carbonio. Per conoscere questo si determina il calore di combustione del carbonio nel formare CO_2 (che è per 12 gr. di carbone = 97,6 Cal.); e quello dell'ossido di carbonio nel diventare CO_2 (che è = 68,3 Cal.): la differenza esprimerà il calore di formazione dell'ossido di carbonio (97,6 — 68,3 = 29,3), ossia la quantità di calore che si svolge nella combinazione di un atomo di carbonio con un atomo di ossigeno. La ragione per cui si svolge tanto meno calore nella formazione dell'ossido di carbonio (ossia nell'unione del primo atomo di ossigeno col carbonio), che nella formazione dell'anidride carbonica dalla reazione di $CO + O$ (vale a dire, nell'unione del secondo atomo di ossigeno) dipende da ciò; che nella prima reazione il carbonio per formare un composto gassoso deve assorbire anche una certa quantità di calore necessario a separare gli atomi che formano le molecole del carbonio (calore di dissociazione degli atomi del carbonio); quantità di calore che si può valutare per differenza, ed è espresso da 68,3 — 29,3 = 39 Cal.

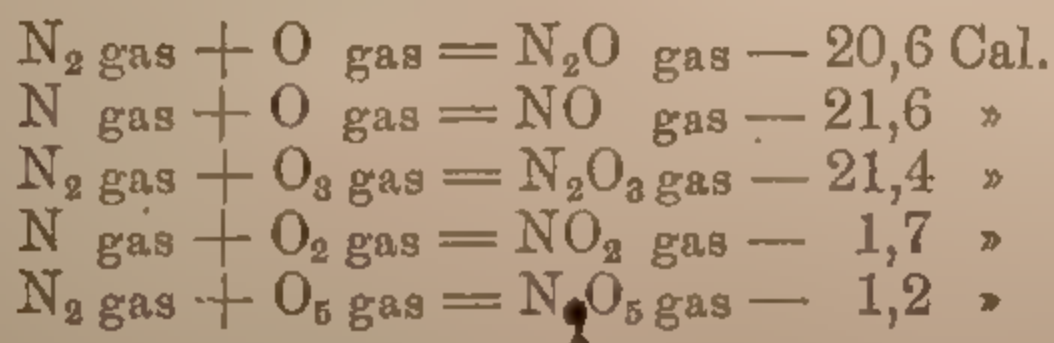
151. **Criterio di Thomsen.** — Le reazioni *esotermiche* avvengono per lo più assai facilmente e dànno luogo a composti assai stabili; le reazioni *endotermiche* invece hanno bisogno di somministrazione continua di calore (o di altra forma di energia) perchè possano avvenire e quindi non sempre si possono effettuare; inoltre i composti

---

[1] Il simbolo aq significa che la sostanza è disciolta in acqua.

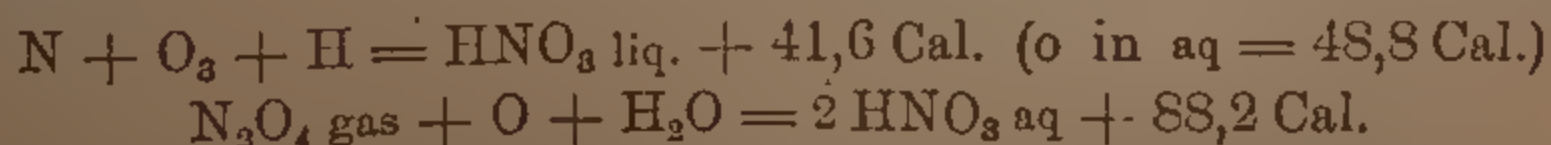
che se ne ottengono hanno tendenza a decomporsi, restituendo il calore assorbito nella loro formazione. Ne deriva il criterio della termochimica, espresso dal Thomsen nel 1853, e sviluppato in seguito da Berthelot, che « *le reazioni chimiche si compiono nel senso del maggior sviluppo di calore* »; vale a dire che allorquando più sostanze reagiscono fra loro si producono di preferenza quei composti, nel formare i quali si svolge la maggior quantità di calore possibile.

Questo principio fu dedotto da molte osservazioni circa le reazioni chimiche meglio conosciute. Così ad esempio gli alogeni non si combinano direttamente coll'ossigeno; perchè i loro composti sono tutti endotermici. Si spiega del pari la poca affinità dell'azoto per l'ossigeno: sono infatti endotermiche le combinazioni seguenti:

$$\begin{aligned}
N_2 \text{ gas} + O \text{ gas} &= N_2O \text{ gas} - 20{,}6 \text{ Cal.} \\
N \text{ gas} + O \text{ gas} &= NO \text{ gas} - 21{,}6 \text{ »} \\
N_2 \text{ gas} + O_3 \text{ gas} &= N_2O_3 \text{ gas} - 21{,}4 \text{ »} \\
N \text{ gas} + O_2 \text{ gas} &= NO_2 \text{ gas} - 1{,}7 \text{ »} \\
N_2 \text{ gas} + O_5 \text{ gas} &= N_2O_5 \text{ gas} - 1{,}2 \text{ »}
\end{aligned}$$

Dall'esame di queste cifre si trova pur modo di spiegare la diversa stabilità dei varî composti dell'azoto, e perchè taluni di questi composti si formino più facilmente di altri. Il biossido d'azoto, infatti, che si forma più facilmente nelle reazioni, ha una *tonalità termica* superiore agli altri composti: e nell'associarsi in molecole N_2O_4 svolge altro calore poichè: $2\,NO_2 = N_2O_4 + 12{,}8$ Cal. e si intende dopo quanto si è detto avanti, che nel formarsi NO_2 dagli altri composti ossigenati vi deve essere sviluppo di calore, e le reazioni essendo esotermiche debbono avvenire facilmente. Infatti i varî ossidi dell'azoto tendono a diventare anidride nitroso-nitrica, in ragione dello sviluppo di calore che ha luogo. Così:

$$\begin{aligned}
NO \text{ gas} + O \text{ gas} &= NO_2 \text{ gas} + 19{,}9 \text{ Cal.} \\
N_2O_3 \text{ gas} + O \text{ gas} &= 2\,NO_2 \text{ gas} + 19{,}7 \text{ »}
\end{aligned}$$

È la stessa ipoazotide N_2O_4 combinandosi coll'acqua tende a formare acido nitrico, perchè l'acido nitrico si forma dai suoi elementi con sviluppo di calore, ed è quindi composto assai stabile:

$$N + O_3 + H = HNO_3 \text{ liq.} + 41{,}6 \text{ Cal. (o in aq} = 48{,}8 \text{ Cal.)}$$
$$N_2O_4 \text{ gas} + O + H_2O = 2\,HNO_3 \text{ aq} + 88{,}2 \text{ Cal.}$$

Anche le doppie scomposizioni sono regolate dai medesimi principî; e la legge di Berthollet (v. pag. 118) dedotta da fatti sperimentali, trova la sua ragione teorica nello studio delle tonalità termiche.

Così il cloruro di argento può essere scomposto dall'acido iodidrico, poichè nella reazione si svolge calore, come mostra la equazione:

$$\underset{-29{,}0 \text{ Cal.}}{AgCl} + \underset{-0{,}4 \text{ Cal.}}{HI} = \underset{+14{,}2 \text{ Cal.}}{AgI} + \underset{+22 \text{ Cal.}}{HCl} + \underset{= 6{,}8 \text{ Cal.}}{6{,}8 \text{ Cal.}}$$

Questo criterio *del massimo sviluppo di calore* non ha però il carattere di legge naturale, poichè in alcuni casi abbiamo visto che si

possono effettuare anche reazioni endotermiche, e ciò specialmente avviene quando si fornisce calore al sistema.[1] Molto meglio questo concetto troverà spiegazione quando tra breve esporremo le diverse cause che, oltre al calore, influiscono nell'effettuarsi delle reazioni chimiche. (V. Equilibri chimici, § 151).

Mutamenti caloriflci prodotti dall'acqua nelle reazioni. — Bisogna tener conto della parte grandissima che prende l'acqua nelle reazioni, e che può anche far mutare totalmente il segno della reazione. L'acqua talora si combina direttamente con alcune sostanze, come fa cogli acidi solforico, nitrico, cloridrico e cogli idrati alcalini; e svolge allora calore perchè si formano nuove combinazioni (idrati).

Altra volta l'acqua agisce come solvente, e anche in questo caso l'effetto termico non è sempre uguale. Se sono due liquidi che si mescolano, spesso si svolge calore per la contrazione che si verifica. Se è un solido che non si combina coll'acqua, si ha assorbimento di calore (calore di soluzione) per il lavoro interno che si compie. Così nei corpi cristallizzati la soluzione avviene quasi sempre con assorbimento di calore a causa della *dissociazione cristallina*, ovvero a causa della decomposizione progressiva degli edifizi cristallini che l'acqua va operando.

Se per esempio si produce del cloruro di sodio, neutralizzando una soluzione diluita di idrato sodico con soluzione pure diluita di acido cloridrico, si ha l'effetto termico espresso dalla equazione:

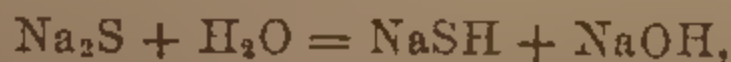
$$NaOH\,aq + HCl\,aq = NaCl\,aq + H_2O + 13{,}7\ Cal.$$

Se invece si effettua la stessa reazione facendo pervenire acido cloridrico gassoso in una soluzione diluita di idrato sodico, si ha invece:

$$NaOH\,aq + HCl\,gas = NaCl\,aq + H_2O + 31{,}1\ Cal.$$

perchè entra in giuoco anche il calore di soluzione (e combinazione) del gas acido cloridrico coll'acqua, che può essere valutato per differenza = 17,4 Cal.

Altra volta poi l'acqua reagisce coi sali decomponendoli: così decompone certi solfuri, convertendoli in solfidrati:

$$Na_2S + H_2O = NaSH + NaOH,$$

si combina agli ossidi formando idrati [$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$], decompone certi solfocarbonati svolgendo H_2S, determina la formazione di sali basici ecc. In tutti questi casi il termometro non segna sempre ugualmente assorbimento o sviluppo di calore, potendosi verificare l'una cosa o l'altra, secondo che tali sostanze reagiscono, o non reagiscono coll'acqua compiendo tali reazioni secondarie.

A modo di esempio, si può citare quel che avviene allorchè reagiscono fra loro acido tartarico e acetato sodico, che, secchi svolgono calore, in presenza di acqua ne assorbono. In tali casi il fenomeno fisico della soluzione nasconde il senso della azione chimica, che deve essere determinato dallo sviluppo di calore che si ha al di fuori del solvente.

152. Calore di neutralizzazione. — Ponendo fra loro a reagire un acido con una base fino a neutralità si hanno reazioni esotermiche ed il calore che si svolge in queste reazioni, dicesi *calore di neutralizzazione.*

---

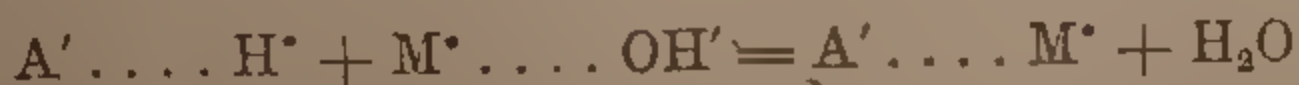
[1] Anzi occorre avvertire che il verificarsi ordinariamente delle sole reazioni esotermiche dipende dal fatto che la temperatura ordinaria è relativamente vicina allo zero assoluto (— 273°); chè se invece potessimo osservare quali reazioni succedono in regioni caldissime, come per es. la sfera solare, vedremmo realizzarsi più facilmente le reazioni endotermiche.

Per rendere comparabili tali quantità di calore, oltre a riferirle sempre ad *un equivalente* della base e dell'acido, occorre che la reazione avvenga tra soluzioni diluite delle sostanze reagenti. Si osserva in tal caso che per gli acidi forti e le basi caustiche il calore è pressochè costante, mentre per acidi e basi deboli il calore è assai minore. La seguente tabella in cui le cifre esprimono in Cal. l'effetto termico della neutralizzazione di alcuni acidi con alcune basi chiarirà questo concetto:

	Acido cloridrico (bromidrico e iodidrico)	Acido solforico $^1/_2$ H_2SO_4	Acido nitrico	Acido acetico	Acido solfidrico $^1/_2$ H_2S
Soda (NaOH) . . .	+ 13.7	+ 15.7	+ 13.7	+ 13.3	+ 3.8
Potassa (KOH) . .	+ 13.7	+ 15.7	+ 13.8	+ 13.3	+ 3.8
Calce $^1/_2$ $Ca(OH)_2$ . .	+ 14.0	+ 15.5	+ 13.9	+ 13.4	+ 3.9
Barite $^1/_2$ $Ba(OH)_2$.	+ 13.8	+ 18.4	+ 13.9	+ 13.4	—
Ammoniaca NH_4OH	+ 12.4	+ 14.5	+ 12.8	+ 12.0	+ 3.1

Si scorge adunque che mentre nel neutralizzare un equivalente di una base energica con un acido forte in soluzione diluita si svolgono sempre circa 13,7 Cal., tale calore diminuisce quando o l'una o l'altra delle sostanze reagenti hanno meno spiccate le proprietà basiche o acide. Berthelot credeva che il calore di neutralizzazione potesse considerarsi come misura dell'*affinità* degli acidi per le basi e quindi della loro *energìa*; ma il fenomeno non è così semplice e meglio si spiega coi concetti della *dissociazione elettrolitica.*

Infatti quando in *soluzione diluita* reagiscono fra loro un acido e una base forte, avviene la scomparsa degli ioni $H^{\cdot}$ ed OH' con formazione di molecole d'acqua indissociate:

$$A' \ldots . H^{\cdot} + M^{\cdot} \ldots . OH' = A' \ldots . M^{\cdot} + H_2O$$

mentre gli altri ioni restano inalterati nella soluzione, e l'effetto *deve essere sempre identico qualunque sia l'acido e la base.* Quando invece o l'acido o la base siano *deboli*, cioè poco dissociati, si svolge meno calore in corrispondenza dell'energìa impiegata nella dissociazione completa di essi, di mano in mano che prendono parte alla reazione; se poi il sale formatosi è insolubile, il calore aumenta per la scomparsa di altri ioni, che formano molecole indissociate. Può aumentare altresì il calore per la formazione di composti (idrati) fra i sali e l'acqua (es. $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$, $CaSO_4 . 2\,H_2O$ ecc.).

153. **Misura della energìa chimica.** — In conclusione: gli atomi degli elementi allo stato di libertà posseggono una certa quantità di *energìa potenziale*, che si manifesta sotto forma di calore nell'atto in cui avvengono le combinazioni. Ora la quantità di calore che in tali condizioni si svolge o si assorbe, è indice delle affinità che entrano in giuoco; ma non può esserne il più delle volte la misura, perchè nei differenti casi sono differenti i lavori molecolari che si compiono. Così quando brucia l'idrogeno nell'ossigeno i due gas si

combinano con contrazione di volume (2 vol. di H + 1 vol. di O = 2 vol. di H_2O gas); mentre quando si combinano idrogeno e cloro non si ha contrazione di volume. Infatti sappiamo che un vol. di idrogeno combinandosi con 1 vol. di cloro forma 2 volumi di acido cloridrico. Abbiamo visto che quando brucia il carbonio nell'ossigeno una certa quantità del calore svolto è impiegato dal carbonio per render liberi gli atomi che compongono la sua molecola; del pari l'idrogeno nel combinarsi all'iodio (solido) per formare acido iodidrico, assorbe 6,4 Cal. ($H + I_{sol} = HI_{gas}$ — 6,4 Cal.), mentre se invece si impiega l'iodio allo stato gassoso si svolgono 0,4 Cal. ($H + I_{gas} = HI_{gas}$ + 0,4 Cal.)

Si ricordi poi che le molecole essendo quasi sempre, anche negli elementi gassosi, formate da diversi atomi, è necessaria una certa quantità di calore per render liberi questi (v. pag. 249).

Così deve ritenersi in ogni caso, che il calore che si misura nelle reazioni chimiche è la *differenza termica totale* fra il sistema iniziale e il sistema finale. Talchè solo nei casi in cui il lavoro molecolare è identico, le quantità di calore svolte od assorbite sono intimamente collegate all'affinità di questi elementi, come ad es.:

$H + F = 38$ Cal.; $H + Cl = 22$ Cal.; $H + Br = 8,6$ Cal.; $H + J_{gas} = 0,4$ Cal.

In ogni caso è certo che il calore svolto od assorbito nelle reazioni corrisponde a una perdita o ad un guadagno di energia chimica, e che si debbono mettere in equazione, non solo le quantità di materia che reagiscono, ma gli equivalenti calorifici di queste reazioni. Lo sviluppo della termodinamica ha però dimostrato non completamente esatto il concetto di Berthelot, che il calore svolto nella combinazione di due sostanze sia misura della *affinità* fra di esse.

Equilibrî chimici.

154. Leggi di Le Chatelier e di vant' Hoff. (1) — In meccanica si distinguono tre specie di equilibrio: quello stabile, l'instabile e l'indifferente; ma in chimica il concetto di equilibrio si applica solo in quella forma che corrisponde all'equilibrio stabile della meccanica, intendendo per « *equilibrio chimico uno stato che tende a ristabilirsi da sè quando viene alterato* ». Tale tendenza si manifesta conformemente al principio generale che « *esercitando sopra un sistema in equilibrio un'azione che sposti il sistema dall'equilibrio ha sempre luogo un processo tale da contrapporsi a quella azione; cioè tale da annullarne parzialmente gli effetti* ». È questa la « legge delle reazioni » che Le Châtelier ha chiamato il principio della resistenza della reazione contro l'azione ». Un caso particolare di questa legge è il principio dell'equilibrio mobile » stabilita da vant' Hoff in modo affatto indipendente. Tale principio riguarda l'influenza d'un cambiamento di temperatura sull'equilibrio chimico e si può enunciare nel modo seguente:

(1) Questo § mi fu gentilmente favorito dal collega prof. Carmelo Russo.

« Un aumento di temperatura provoca quella trasformazione che assorbe calore, ed una diminuzione di temperatura la trasformazione inversa ».

Portiamo alcuni esempi. Riscaldando un liquido, aumenta la quantità di esso che si evapora in un dato spazio, poichè l'evaporazione avviene con assorbimento di calore.

Una sostanza che si scioglie in un liquido con assorbimento di calore è più solubile a caldo che a freddo (KNO_3); e viceversa, se la soluzione ha luogo con sviluppo di calore, la sostanza è più solubile a freddo che a caldo ($CaSO_4 . 2H_2O$).

Lo zolfo rombico si trasforma in monoclino con assorbimento di calore perciò a temperatura più alta del punto di trasformazione la forma rombica passa in quella monoclina e a temperatura più bassa accade il contrario.

L'ossidazione dell'acido cloridrico mediante l'ossigeno dell'aria è una reazione reversibile, esotermica

$$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 2Cl_2;$$

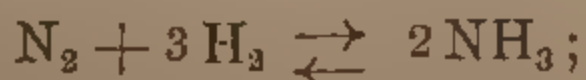
quindi elevando la temperatura si deve produrre la reazione inversa, che assorbe il calore.

Pure reversibile ed esotermica è l'ossidazione dell'anidride solforosa

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3;$$

perciò, mentre a 400° circa l'ossidazione procede quasi quantitativamente, a temperatura superiore il rendimento in SO_3 deve risultare tanto più basso quanto più alta è la temperatura.

Anche la combinazione dell'azoto coll'idrogeno è una reazione reversibile ed esotermica

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3;$$

la reazione inversa, cioè a dire la scomposizione dell'ammoniaca, assorbe calore ed è la trasformazione che avviene quando la temperatura aumenta. In pratica la sintesi dell'ammoniaca si fa alla più bassa temperatura possibile e coll'uso di forti pressioni, che fanno aumentare il rendimento.

Quest'ultimo risultato trova la sua spiegazione nel seguente principio di applicazione generale:

« Un aumento di pressione provoca quella trasformazione che è accompagnata da diminuzione di volume ».

Ora appunto la formazione dell'ammoniaca dagli elementi avviene con contrazione di volume, quindi tale formazione dev'essere favorita dalla pressione.

Per lo stesso principio, sottoponendo alla compressione un sistema formato da acqua e ghiaccio, una parte del ghiaccio fonde perchè in questo caso la fusione produce una diminuzione di volume.

Parimenti lo zolfo monoclino, compresso alla temperatura di transizione, si trasforma in zolfo rombico, perchè resta così diminuito il volume del sistema.

Ritorniamo ora al principio dell'equilibrio mobile onde trarne delle conclusioni della massima importanza. Poichè un innalzamento di temperatura provoca le trasformazioni endotermiche, ne deriva che se tutte le decomposizioni chimiche avvenissero con assorbimento di calore a temperatura molto elevata tutti i composti chimici si troverebbero scissi nei loro costituenti.

Ma l'esperienza dimostra che molte sostanze si formano dagli elementi con assorbimento di energia, e però tali sostanze col crescere della temperatura devono diventare sempre più stabili invece di dissociarsi. Ciò effettivamente avviene per l'ossido nitrico che a 1600° si forma dall'aria nella proporzione dell' 1 % e verso 1800° in quella del 5 %. Pur tuttavia l'analisi spettrale tende a provare che i corpi portati a temperatura elevatissima, come quella che regna in alcuni astri, siano effettivamente di natura elementare. Tale contraddizione viene a cadere quando si rifletta che le molecole dei corpi semplici a temperatura molto elevata finiscono per decomporsi negli atomi elementari con grande assorbimento di calore; ne deriva che anche le sostanze endotermiche, quelle cioè che si formano con assorbimento di calore a partire dalle molecole dei corpi semplici, si possono considerare come esotermiche quando si formano a partire dagli atomi elementari, perciò non è da meravigliarsi se l'effetto ultimo d'una temperatura sufficientemente elevata possa esser quello di far passare tutta la materia allo stato atomico.

Tra i fattori che influiscono sull'equilibrio chimico vi sono anche le concentrazioni delle sostanze reagenti; e, giusta il principio generale di Le Châtelier, si può enunciare la regola che:

« Se si aumenta la concentrazione di una delle sostanze, che partecipano all'equilibrio, ha luogo quella reazione che tende a far diminuire la concentrazione di quella sostanza ». Ciò si può dimostrare sperimentalmente preparando un miscuglio di $FeCl_3$ e NH_4CNS in soluzione molto diluita; questi sali reagiscono fra di loro formando cloruro ammonico, incoloro, e solfocianato ferrico di colore rosso sangue; la reazione è reversibile

$$FeCl_3 + 3\,NH_4CNS \rightleftarrows Fe(CNS)_3 + 3\,NH_4Cl$$

e non si svolge perciò completamente da sinistra verso destra, ma ben presto si stabilisce uno stato di equilibrio fra le quattro sostanze.

Se la soluzione è molto diluita, essa presenta un colore rosso pallido, la cui intensità però si può fare aumentare per aggiunta di cloruro ferrico o di solfocianato ammonico, perchè entrambi questi sali determinano la formazione d'una nuova quantità di solfocianato ferrico. Ma se si aggiunge del cloruro d'ammonio la primitiva colorazione svanisce quasi del tutto, ciò che indica la scomparsa quasi totale del solfocianato ferrico in seguito al progredire della reazione inversa.

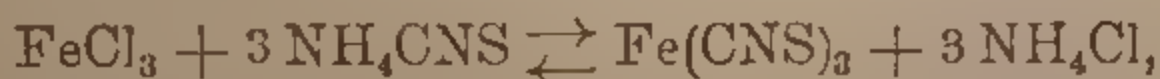
155. **Legge delle masse.** — Si può dare alla regola precedente una forma quantitativa, atta a ricevere applicazioni numeriche, enunciando

una legge, formulata esattamente dai chimici norvegesi Guldberg e Waage e nota col nome di ***legge delle masse***. La legge dice: «*a temperatura costante, il prodotto delle concentrazioni delle sostanze, che figurano in un membro dell'equazione del processo chimico, diviso per l'analogo prodotto relativo all'altro membro dell'equazione medesima, dà un quoziente costante* ». Il valore di tale quoziente dipende dalla temperatura e da altri fattori ma non dalle concentrazioni delle sostanze attive: esso si chiama *costante di equilibrio* e la sua determinazione, che si effettua talvolta per via chimica ma più spesso con metodi fisici, ha un'importanza capitale nello studio degli equilibrî chimici.

Prima però di applicare la legge a dei casi concreti è bene anzitutto chiarire che cosa debba intendersi per concentrazione di una data sostanza. Limitandoci per ora a considerare i soli sistemi omogenei, possiamo definire la concentrazione d'una sostanza attiva come « *il numero delle sue grammo-molecole presenti nell'unità di volume.*

Va detto inoltre esplicitamente che « *nel formare i prodotti delle concentrazioni, ciascuna di esse si deve prendere tante volte come fattore quante sono le unità del coefficiente con cui la specie molecolare corrispondente entra nell'equazione del processo chimico.*

Così volendo applicare la legge delle masse all'equilibrio chimico espresso dall'equazione

$$FeCl_3 + 3\,NH_4CNS \rightleftarrows Fe(CNS)_3 + 3\,NH_4Cl,$$

e convenendo di rappresentare le concentrazioni colle formole chimiche poste fra parentesi quadre, bisognerà porre

$$\frac{[Fe(CNS)_3] \times [NH_4Cl]^3}{[FeCl_3] \times [NH_4CNS]^3} = K \text{ (costante d'equilibrio).}$$

Analogamente la condizione dell'equilibrio corrispondente allo schema di reazione

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$$

è

$$\frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \times [O_2]} = \text{costante}; \quad \text{ovvero} \quad \frac{[SO_3]}{[SO_2]} = \sqrt{[O_2] \times \text{costante.}}$$

Da questa si deduce che la formazione dell'anidride solforica dai suoi componenti (SO_2 e O_2) deve risultare tanto più completa quanto maggiore è la concentrazione dell'ossigeno; perciò nella pratica industriale s'impiega sempre un grande eccesso di ossigeno e precisamente una quantità tripla di quella strettamente necessaria.

Particolarmente importanti sono i processi di dissociazione, alcuni dei quali vogliamo studiare quantitativamente colla scorta della legge delle masse. Cominciamo, dalla dissociazione dell'acido iodidrico espressa dall'equazione:

$$2\,HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$$

e supponiamo che la quantità iniziale di HJ corrisponda ad una sola grammo-molecola del composto.

Se α è la frazione di grammo-molecola dissociata, evidentemente $1-\alpha$ è la quantità di HJ indissociato e $\frac{1}{2}\alpha$ la quantità d'idrogeno e di iodio.

Chiamando con v il volume del miscuglio gassoso, giusta la definizione di concentrazione, abbiamo:

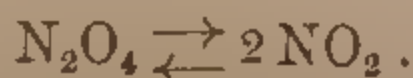
$$[HJ] = \frac{1-\alpha}{v}, \quad [H_2] = \frac{\frac{1}{2}\alpha}{v}, \quad [J_2] = \frac{\frac{1}{2}\alpha}{v};$$

e applicando la legge delle masse si trova

$$\frac{\alpha^2}{4(1-\alpha^2)} = \text{costante}. \tag{1}$$

Poichè in questa equazione non figura il volume gassoso possiamo prevedere che il grado di dissociazione α non debba nemmeno dipendere dalla pressione; e ciò è stato dimostrato sperimentalmente determinando coi metodi dell'analisi chimica le concentrazioni dei componenti del sistema gassoso.

Passiamo ora alla dissociazione dell'ipoazotide

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2 .$$

Partendo sempre da una grammo-molecola di composto e indicando con α il grado di dissociazione, possiamo scrivere

$$[N_2O_4] = \frac{1-\alpha}{v} \qquad [NO_2] = \frac{2\alpha}{v}.$$

La condizione d'equilibrio è

$$\frac{4\alpha^2}{v(1-\alpha)} = K. \tag{2}$$

Ora, trattandosi di un sistema gassoso, è conveniente sostituire al volume v la sua espressione in funzione della pressione; tale espressione si trova partendo dalla relazione generale

$$pv = n\,RT,$$

e riflettendo che in questo caso speciale è

$$n = (1-\alpha) + 2\alpha = 1 + \alpha .$$

Se ne deduce:

$$v = (1+\alpha)\frac{RT}{p}$$

e però, fatta la sostituzione e le opportune trasformazioni, si ricava

$$\frac{p}{RT} \times \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = K. \tag{3}$$

Questa ci dice che aumentando la pressione il grado di dissociazione α deve diminuire, come l'esperienza infatti conferma.

La verifica sperimentale di questa formola è stata fatta determinando i valori della densità gassosa corrispondenti a diverse pressioni e calcolando α colla nota formola

$$\alpha = \frac{\delta_0 - \delta}{\delta}. \tag{4}$$

Come ultimo esempio di dissociazione in sistemi gassosi citiamo quella dell'anidride carbonica espressa dall'equazione chimica

$$2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2.$$

La quantità iniziale dell'anidride carbonica sia uguale ad 1, ed α sia la frazione di molecola dissociata. È facile vedere che le concentrazioni dei tre gas sono rispettivamente

$$[CO_2] = \frac{1-\alpha}{v} \qquad [CO] = \frac{\alpha}{v} \qquad [O_2] = \frac{{}^1/_2\,\alpha}{v}.$$

Applicando la legge delle masse si trova

$$\frac{\alpha^3}{2v\,(1-\alpha)^2} = K. \tag{5}$$

Ma poichè

$$pv = n\,RT$$

ed

$$n = (1-\alpha) + \alpha + {}^1/_2\,\alpha = 1 + {}^1/_2\,\alpha$$

si ha

$$v = (1 + {}^1/_2\,\alpha)\frac{RT}{p}.$$

Sostituendo questo valore di v nell'equazione d'equilibrio si ottiene finalmente

$$\frac{p}{RT}\;\frac{\alpha^3}{(2+\alpha)\,(1-\alpha)^2} = K. \tag{6}$$

Servendosi di questa formula e di alcuni dati sperimentali Le Châtelier ha potuto calcolare il grado di dissociazione dell'anidride carbonica alle diverse temperature e alle diverse pressioni ed i valori calcolati concordano bene con quelli dedotti dall'osservazione diretta.

La conoscenza di questi valori ha importanza pratica come facilmente si desume dai seguenti esempî di applicazione.

1°. Nei forni di fusione la temperatura raggiunge solamente i 2000° e la pressione parziale dell'anidride carbonica è di circa 0.2 atmosfere; da questi dati si calcola circa il 5 % di CO_2 dissociata. Per conseguenza il rendimento dei forni resta abbassato solo in grado insignificante.

2°. Nelle fiamme luminose e precisamente nella zona luminosa la temperatura ascende a circa 2000° e la pressione parziale dell'anidride

carbonica, a causa della grande quantità d'idrogeno contenuto nelle ordinarie sostanze d'illuminazione, sta al di sotto di $\frac{1}{10}$ di atmosfera. Ne deriva un grado di dissociazione di circa il 10%, e quindi un abbassamento di temp. altrettanto rilevante. Il potere illuminante poi resta diminuito in maggior misura perchè esso decresce molto più rapidamente della temperatura.

3°. Nella decomposizione delle sostanze esplosive la temperatura raggiunge raramente i 2500°, mentre la pressione parziale dell'anidride carbonica si conta a migliaia di atmosfere: la dissociazione è in questo caso senza nessuna influenza.

156. — *Regola delle fasi.*

Con questo nome si indica un teorema dedotto da Willard Gibbs dalla termodinamica, per mezzo del quale si possono classificare e coordinare molti fenomeni fisici e chimici sotto un unico punto di vista. Per comprenderne il valore è necessario premettere alcune definizioni.

Si dicono ***fasi*** i vari stati fisici omogenei di qualunque sostanza.

All'insieme di diverse fasi si dà il nome di ***sistema*** (*di fasi*).

Le varie specie chimiche (nei diversi stati fisici) che formano un *sistema*, si dicono ***componenti***.

Così se in un recipiente completamente privo d'aria si mette dell'acqua in modo da riempire solo una parte, si avrà un *sistema* con un solo *componente* (acqua) e tre fasi possibili *ghiaccio*, *acqua liquida* e *vapore*.

Se nello stesso recipiente si mette una soluzione non satura di un sale, si avranno due *componenti* (sale ed acqua) e due fasi: *soluzione* e *vapore*.

Qualora la soluzione fosse satura e vi fosse inoltre un eccesso di sale indisciolto, avremo ancora i due stessi componenti (sale ed acqua) e tre fasi: *sale solido*, *soluzione* e *vapore*. Quando le varie fasi siano tra loro separabili meccanicamente, come nei casi indicati, l'equilibrio si dice *eterogeneo*. Quando invece le varie fasi non possono essere separate con mezzi meccanici (come per esempio le molecole indissociate e gli *ioni* in una soluzione salina), il sistema dicesi *omogeneo*. Noi ci occuperemo solo dei ***sistemi eterogenei***. Si dice *concentrazione* di ciascuna fase la qualità di materia contenuta nell'unità di volume, e le condizioni d'esistenza di un sistema cioè la *temperatura*, la *pressione* e il *volume*, o la *concentrazione* che da esso dipende) si dicono *variabili* del sistema.

Praticamente e teoricamente si è trovato che più grande è il numero delle *fasi* che formano i *componenti* del sistema, e minore è il numero delle *variabili* che bisogna conoscere per definire lo stato di equilibrio del sistema stesso. Così ad esempio per il sistema sopra indicato di un solo componente (acqua) e tre fasi, ghiaccio, acqua liquida e vapore, sappiamo subito che queste tre fasi possono coesistere solo alla temperatura di 0° [1] e ad una pressione di 4,6 mm. di mercurio, infatti *solo alla temperatura di 0° si possono aver l'una in presenza dell'altra l'acqua liquida e il ghiaccio; e questi a tale temperatura hanno la stessa tensione di vapore.*

Se vogliamo rappresentare graficamente il fenomeno con coordinate ortogonali, potremo portare sull'asse delle ordinate (P) le pressioni e sull'asse delle ascisse T le temperature (fig. 138).

Nel punto O d'incontro dell'ascissa corrispondente alla temperatura di 0° e dell'ordinata che corrisponde a 4,6 mm. di pressione, avremo il *punto di fu-*

---

[1] Veramente avremmo dovuto dire 0°,0075 perchè l'acqua gela a questa temperatura quando sia tolta la pressione atmosferica, mentre gela a 0° alla pressione ordinaria (v. pag. 5).

sione ove possono coesistere le tre fasi *solida, liquida e gassosa*; ma se [illegible]
peratura si abbassa, la fase liquida scompare e avremo solo due fasi [illegible]
e gassosa, e la linea AO rappresenta il limite di esistenza di queste [illegible]
Se invece a partire dallo stesso punto di fusione la temperatura si innalza, scom-
pare la fase solida e la linea OB dà i limiti di esistenza delle due fasi liquida
e gassosa alle diverse temperature e pressioni. E così ogni punto della super-
ficie AOC rappresenta condizioni di temperatura e pressione a cui non corri-
sponde che la *fase solida*, mentre ogni punto della superficie COB rappresenta
una *fase liquida*, e ogni punto della superficie AOB una fase gassosa. Le fasi
solida e liquida coesistono alla pressione ordinaria 0°; ma per forti aumenti

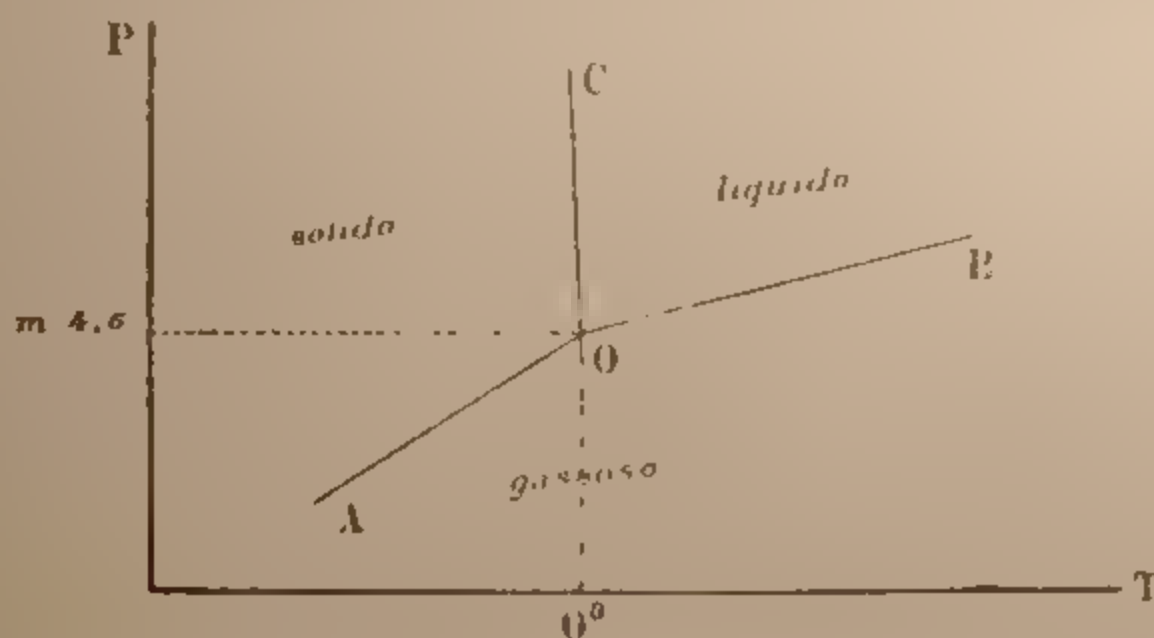



Fig. 138.

di pressione il punto di fusione del ghiaccio si abbassa (di 0°,0075 per ogni atmosfera); così la coesistenza delle due fasi solida e liquida è indicata dalla linea OC che pende un poco verso sinistra. Il punto O in cui le tre fasi coesistono essendo il punto di intersezione delle tre linee che limitano i campi d'esistenza delle singole fasi, si dice ***punto triplo***.

Supponiamo ora che le tre fasi dell'acqua coesistano entro un recipiente privo d'aria e munito di uno stantuffo per poter far variare il volume dello spazio riservato al vapore. Se le due fasi solide e liquide coesistono in equilibrio, vuol dire che la temperatura è di 0°, poichè solo a questa temperatura acqua e ghiaccio possono stare insieme. Ma a questa temperatura la tensione del vapore è tanto per l'acqua come per il ghiaccio = mm. 4,6 di mercurio; perciò tanto innalzando come abbassando lo stantuffo si avrà solo per effetto di far condensare del vapore o vaporizzare dell'acqua, ma la tensione del vapore resterà costante. Un sistema di queste condizioni si dice in ***equilibrio completo***, poichè tutte le volte che varî il valore di una variabile (temperatura, pressione, o concentrazione), sparirà qualcuna delle fasi.

Il sistema non ha perciò *nessuna variabile libera* e dicesi perciò ***invariante***, ciò accade tutte le volte che con un solo componente si hanno tre fasi, ed in generale quando per n componenti si hanno $n + 2$ fasi.

Supponiamo ora di aver elevata la temperatura sopra 0°, potremo avere le due sole fasi, liquida e gassosa; ma, aumentando la temperatura, varierà anche la pressione del vapore e la sua concentrazione, mantenendosi queste due variabili sempre in relazione alla temperatura. Lo stesso accadrebbe se variassimo la pressione; la temperatura e la concentrazione varierebbero assumendo nuovi valori dipendenti dalla pressione. Perciò il sistema ha una sola variabile libera e dicesi ***monovariante***: *ciò accade sempre quando con un sol componente si hanno due fasi* e in genere *quando con* n *componenti si hanno* n + 1 *fasi*.

Se finalmente scaldassimo ancora il nostro sistema fino a che tutta l'acqua fosse ridotta in vapore, saremmo in presenza di un componente e di una sola fase. In questo caso (entro certi limiti almeno) possiamo dare a due variabili dei valori a nostro arbitrio e resterebbe fissata da queste due la terza. Per esempio: a una temperatura e pressione determinate la concentrazione del vapore è sempre la stessa, oppure per una determinata concentrazione e tem-

peratura, la pressione non può assumere che un dato valore. Avendosi in tal caso due *variabili libere* il sistema dicesi ***bivariante***: *ciò accade ogni volta che n componenti formano* n *fasi.*

In generale il ***grado di varianza*** r, numero delle variabili libere di un sistema con n componenti ed x fasi, è dato dalla formola

$$r = n + 2 - x$$

Infatti, nel caso nostro, l'equilibrio era completo ($r = 0$) quando con un solo componente si avevano tre fasi; monovariante ($r = 1$) quando erano presenti due fasi, e bivariante ($r = 2$) quando era presente una sola fase.

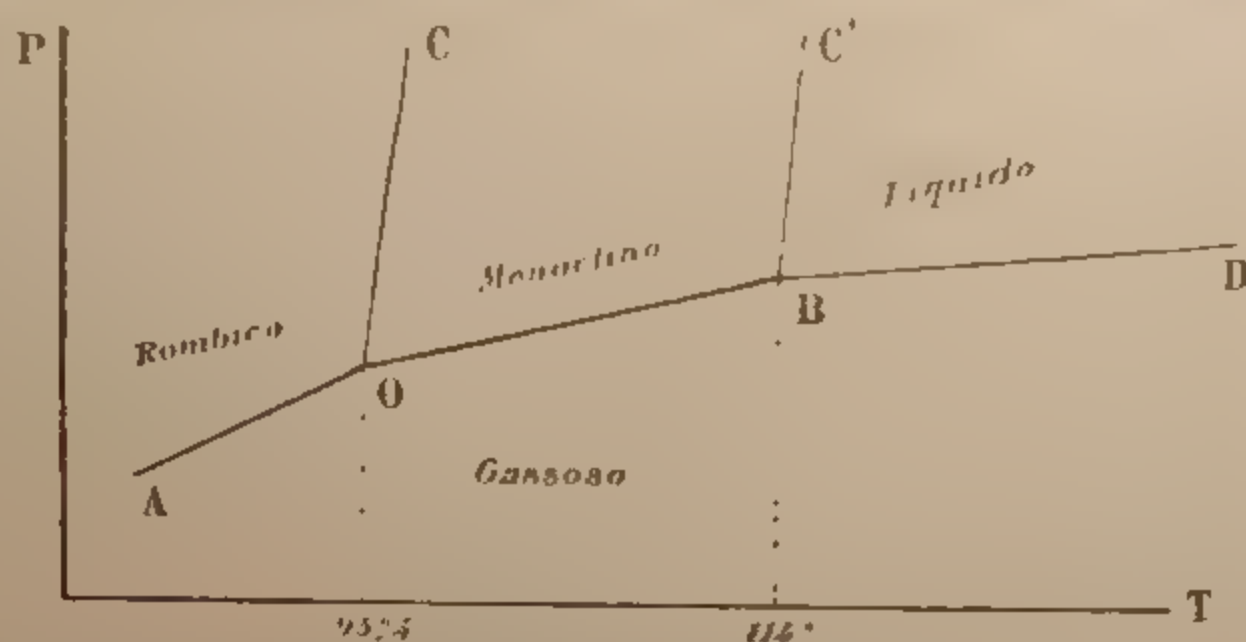



Fig. 139.

Applichiamo questi concetti ai cambiamenti di stato fisico dello zolfo. Abbiamo un sol componente (zolfo) e quattro fasi possibili, cioè zolfo rombico, monoclino, liquido e gassoso. Abbiamo detto (a pag. 128) che lo zolfo è rombico al disotto di 95°4 e monoclino fra questa temperatura ed il suo punto di fusione, che è 114. Rappresentiamo l'andamento del fenomeno col solito sistema di coordinate ortogonali segnando sull'asse delle ordinate le pressioni e sull'asse delle ascisse la temperatura (fig. 139).

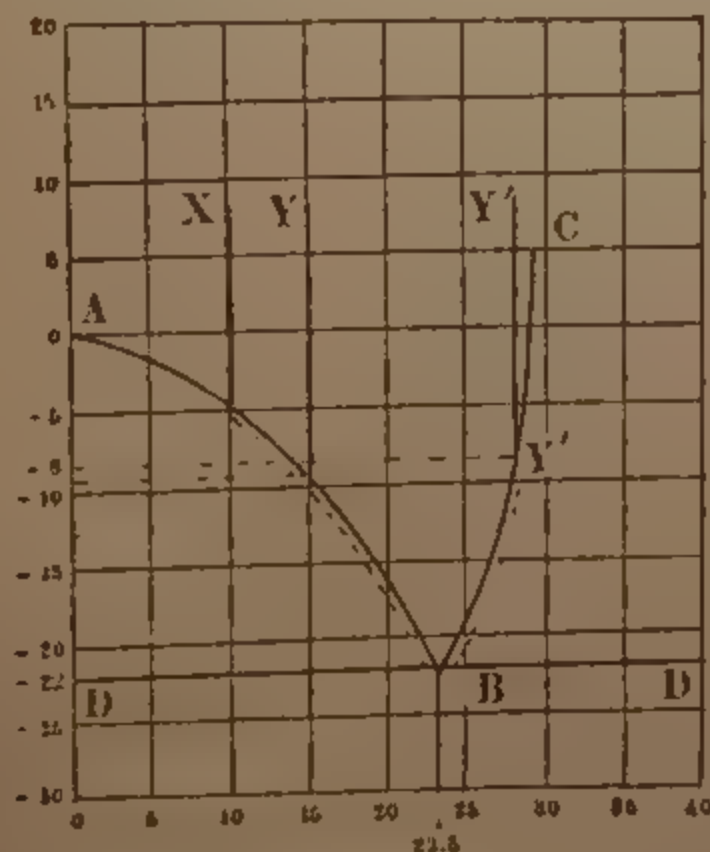



Fig. 140.

Le due modificazioni cristalline possono coesistere insieme al vapore nel punto di transizione O. Questo punto di transizione dipende alquanto dalla pressione, poichè sale per ogni atmosfera di circa 0°05. La linea OC rappresenta i limiti di coesistenza di queste due fasi; e perciò alquanto inclinata verso destra, poichè ad aumenti di pressione rilevanti corrispondono piccoli aumenti di temperatura. Come si vede il punto di transizione è un *punto triplo*, perchè in esso possono coesistere due fasi solide e una gassosa. Nel punto B, che rappresenta il punto di fusione dello zolfo, si ha un secondo punto triplo perchè in esso possono coesistere le fasi *monoclina* (solida); *liquida* e *gassosa*.

Si può osservare la perfetta analogia fra punto di trasformazione e punto di fusione dello zolfo già accennata a pag. 128.

Anche la linea BC', che segna i limiti in cui possono coesistere le fasi liquida e monoclina, è un po' inclinata a destra perchè aumentando fortemente la pressione, il punto di fusione dello zolfo si eleva alquanto.

Non è facile in un trattato elementare dare una adeguata idea di quanto questi concetti abbiano contribuito al progresso della chimica teorica e tecnica: cercheremo tuttavia di darne qualche esempio.

La fig. 140 rappresenta la curva dell'equilibrio fra acqua e sale comune.

Il punto di congelazione dell'acqua (0°) è segnato in A; e poichè, aggiungendo sale all'acqua fino a 23,5 % di NaCl il punto di congelazione va abbassandosi continuamente fino a — 22°, la curva AB rappresenta l'inizio della apparizione della fase solida (ghiaccio) in tali soluzioni. Da soluzioni contenenti più del 23,5 % di sale, per raffreddamento comincia a separarsi il sale a una temperatura indicata dalla curva BC, fino a che giunta la soluzione al 23,5 % di NaCl ed alla temperatura di — 22° si separa una miscela di acqua e sale (*crioidrato*) contenente la stessa percentuale di NaCl come nel caso di soluzioni più diluite. Da questo punto in poi la temperatura non potrà subire ulteriori abbassamenti, perchè il sale e l'acqua separandosi insieme svolgono calore, e restano in rapporto costante (23,5 % di NaCl) nella massa solida formando un miscuglio eterogeneo dei due componenti solidi, che sono nello stesso rapporto in cui si trovavano nella soluzione al momento in cui cominciò la separazione del ghiaccio. Questo punto di temperatura è detto *punto crioidratico* o *punto eutectico*, mentre dicesi anche *miscela crioidratica* o *eutectica* la massa solidificata in cui con adatti mezzi di osservazione (microscopio) possono distinguersi i costituenti.

Lo stesso accade partendo da una soluzione diluita del sale. Solo che da principio si separa ghiaccio (acqua solida) e potremo dire che il sistema è *saturo di ghiaccio*, come prima lo dicevamo saturo di sale; e la separazione del ghiaccio continuerà (sempre abbassando la temperatura) fino al *punto eutectico*, al quale comincierà a separarsi insieme ghiaccio e sale (eutectico) come nel caso precedente.

Ad esempio, per una soluzione al 10 % di sale marino (X della fig. 140) la solidificazione comincia a circa — 4° e separa ghiaccio mentre la soluzione si va concentrando: giunta al 23,5 % di NaCl ed a 22° di temp. si separa l'*eutectico* e la temperatura rimane costante fino a solidificazione completa. Similmente per una soluzione contenente più del 23,5 % di NaCl (ad es. 28 %; punto Y' della fig. 140) quando la temperatura è discesa a — 8° comincia a separarsi sale, e la soluzione impoverendosi di questo scende al punto eutectico (— 22° e 23,5 % NaCl) dopo di che si separa solo l'eutectico o crioidrato.

Quindi emerge che in una soluzione non si ha alcuna differenza sostanziale fra solvente e soluto, comportandosi entrambi in modo analogo, e potremo definire una soluzione un miscuglio omogeneo di due componenti uno dei quali è liquido.

Altro esempio che non v'ha differenza fra solvente e soluto può aversi da questi fatti. Una soluzione satura di $CaCl_2$ a 32° ha la composizione $CaCl_2.6H_2O$ poichè questo idrato fonde a tale temperatura. Aggiungendo acqua o cloruro di calcio e raffreddando, si separa in entrambi i casi $CaCl_2.6H_2O$ perchè in entrambi i casi il punto di solidificazione dell'idrato subisce un abbassamento. Nel 1° caso l'idrato si trova in equilibrio con un liquido che è più ricco di acqua, nel secondo caso con un liquido più ricco di $CaCl_2$, che può considerarsi come soluzione di H_2O in $CaCl_2$. (Vedi curva di solubilità di $CaCl_2$, figura 13 a pag. 14).

Nel caso del solfato di sodio (o sale di Glaubero $Na_2SO_4.10H_2O$) a 34° la solubilità diminuisce: questo è il punto di trasformazione pel sale idrato in sale anidro (vedi fig. 13 a pag. 14). Si può anche determinare così la esistenza di diversi idrati di una stessa sostanza ed i loro punti di trasformazione; questi corrispondono alle brusche variazioni delle curve di solubilità. Le soluzioni soprassature sarebbero forme di equilibrio instabile nel senso della teoria delle fasi. Infatti possono essere in certe condizioni (assenza di sale solido) agitate assai senza che l'equilibrio si turbi; vengono perciò dette *metastabili*. Da soluzioni soprassature di Na_2SO_4 si può cristallizzare $Na_2SO_4.7H_2O$, però la presenza di un cristallino di decaidrato converte tutta la massa di quest'ultimo.

Quando due sostanze sono miscibili in qualunque rapporto, ovvero allorchè sono isomorfe, la loro solidificazione avviene in modo assai diverso. Raffreddando la soluzione liquida, allorchè la temperatura giunge all'inizio della solidificazione cominciano a separarsi dei cristalli misti più ricchi del costituente meno fusibile, e per un certo intervallo di temperatura la massa fusa continua a solidificare *secondo una serie continua di cristalli misti della stessa specie*.

Siano i due componenti A e B (fig. 141) fusibili rispettivamente alla temperatura T_a e T_b. A temperature superiori a T_b la massa è liquida e la *solidificazione comincia nel punto corrispondente alla curva* $B L l_1 l_2 l_3 T_a$. Per es.: per una miscela al 50 % di A e di B nel punto l_1; i cristalli che prima si formano sono ricchissimi di B (sostanza meno fusibile) e la solidificazione prosegue fino alla temperatura T_3 mentre i cristalli s_3 vanno facendosi sempre più ricchi di A. Se si traccia una seconda curva che rappresenti il *luogo geometrico dei punti ove termina la solidificazione* della soluzione B, s_1, s_2, s_3, A, avremo il piano diviso in tre parti.

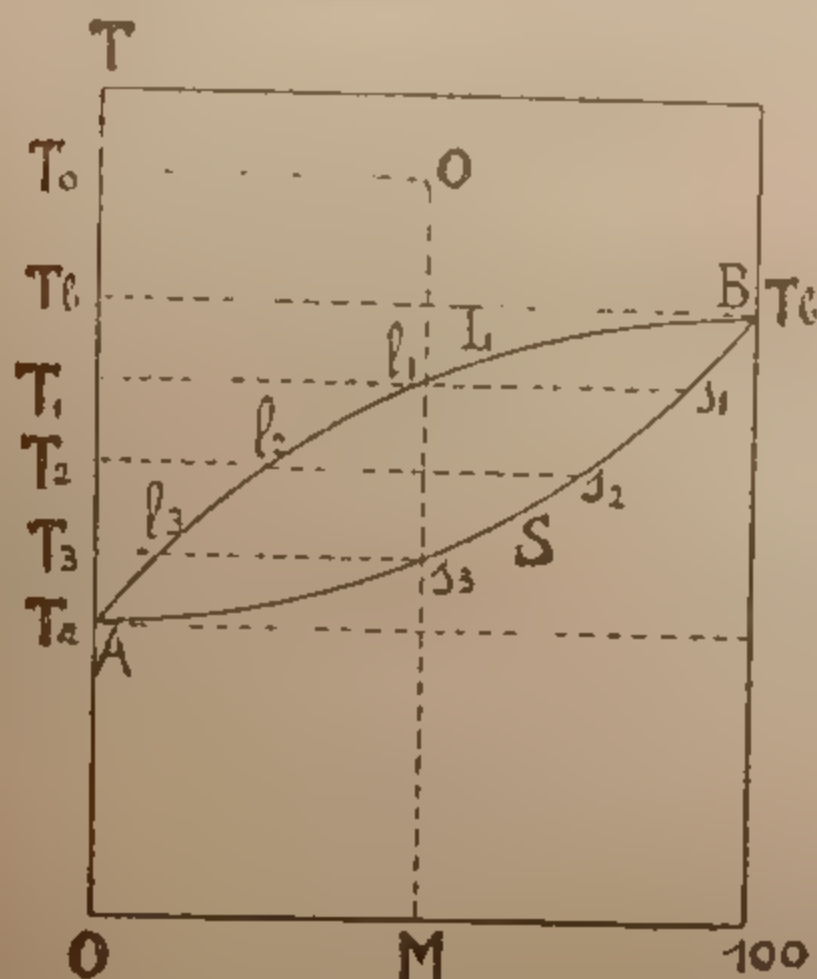



Fig. 141.

1°. Al disopra della prima curva L le leghe sono liquide omogenee.

2°. Al disotto della seconda curva S esistono i cristalli *omogenei*.

3°. Nell'interno del campo racchiuso fra le due curve le leghe sono costituite da una parte liquida ed una parte solida.

Ad una temperatura intermedia fra l'inizio e il termine della solidificazione (ad es.: T_2) la composizione della parte liquida è espressa dalla ascissa corrispondente a l_2 e quelle della parte solida dalla ascissa corrispondente a s_2. Il rapporto fra le quantità della parte solida alla parte liquida è espresso dal rapporto dei due segmenti in cui la retta LM taglia il segmento l_2 s_2. Così in ogni altro punto del campo.

Dopo la solidificazione la lega è nuovamente omogenea ed è costituita da una qualità sola ed omogenea di cristalli (soluzione solida).

L'esame delle curve di solubilità e di congelamento può servire assai bene anche per determinare se due corpi si combinano fra loro formando prodotti

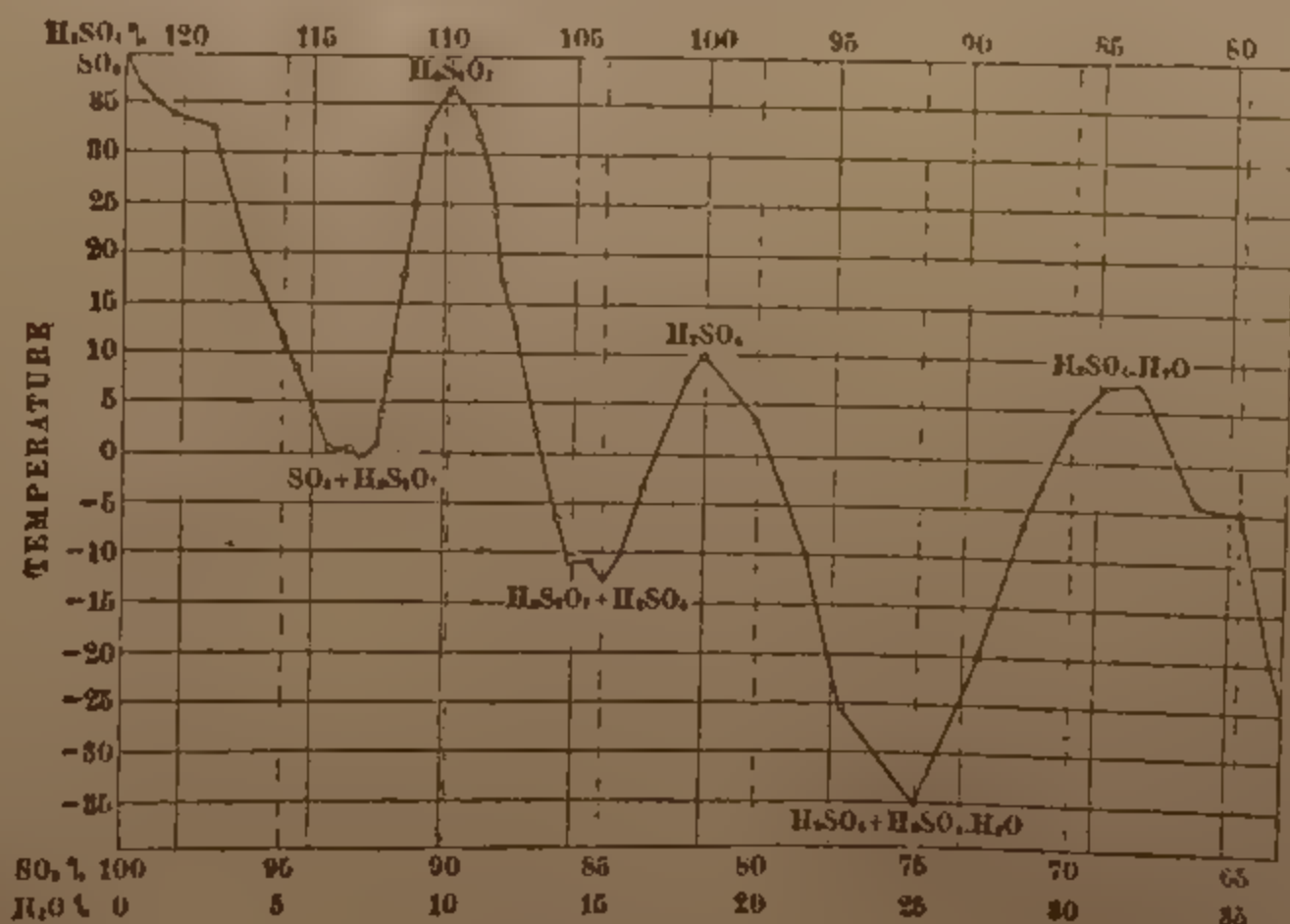



Fig. 142.

d'addizione. L'esistenza di due diversi idrati porta due diversi e nuovi segmenti di curva quanti sono i composti che possono esistere come fasi solide.

Così per la curva $SO_3 + H_2O$ si determina l'esistenza degli idrati $2SO_3.H_2O$ ($H_2S_2O_7$); $SO_3.H_2O$ (H_2SO_4) e $SO_3.2H_2O$ ($H_2SO_4.H_2O$).

Su questi idrati si discusse assai in tempo passato, senza [illegible] cure conclusioni. La curva di congelamento va presso [illegible] nella fig. 142; partendo dal punto di congelamento [illegible] a 40° ed aggiungendo acqua, questa curva di congelamento [illegible] abbassa fin verso 0°; a questo punto si separano oltre che cristalli di SO_3 anche cristalli di $H_2S_2O_7$. Aggiungendo acqua, si sale da questa miscela crioid[illegible] ca ad un idrato avente la composizione $H_2S_2O_7$ che fonde a 35° [illegible] (per 81 % di SO_3), e poi ad un secondo [illegible] che è il punto di fusione dell'idrato H_2SO_4. In seguito continuando [illegible] si troverebbero altri punti di minima [illegible] seguiti da altri punti di [illegible] corrispondenti agli idrati $SO_3.2H_2O$ ed $SO_3.5H_2O$ (= $H_2SO_4.4H_2O$). Quest'ultimo non è segnato nella figura.

Con analoghi criteri si studiano oggi le leghe metal[illegible] e tale studio ha portato alla soluzione di importantissimi problemi non solo te[illegible], ma anche interessanti specialmente la pratica della metallurgia (V. *leghe metalliche*).

XIII. — Elementi del gruppo del carbonio

156. **Silicio.** Si = 28,3. — Questo elemento unito all'ossigeno forma la silice, il quarzo; unito all'ossigeno ed ai metalli, costituisce gli svariati minerali che si dicono silicati.

Allo stato di libertà è stato ottenuto per la prima volta da Berzelius nel 1823. Del silicio si conoscono, come del carbonio, diversi stati allotropici.

Si prepara ***silicio amorfo*** riscaldando al calore rosso uno dei suoi composti, l'anidride silicica, col magnesio:

$$SiO_2 + 2\,Mg = 2\,MgO + Si.$$

Sciogliendo con acido cloridrico, l'ossido di magnesio, rimane il silicio come polvere bruna. Si ottiene anche facendo passare il fluoruro di silicio (che è gassoso) sul sodio metallico.

Si prepara il ***silicio cristallino***, riscaldando il fluosilicato sodico con una mescolanza di zinco e sodio. Si forma anche in questo caso fluoruro alcalino, e una massa mista di zinco e silicio. Con acido cloridrico si scioglie lo zinco, e il silicio che rimane è in piccoli cristalletti grigio cupi, dotati di splendore metallico, che appartengono al sistema monometrico e sono per lo più ottaedri regolari. Ha la densità di 2,49; possiede una grande durezza, e non è ossidabile all'aria, nè attaccabile dagli acidi. Si scioglie lentamente in una lisciva di potassa, svolgendo idrogeno e formando silicato potassico.

Si può avere anche ***silicio grafitoide*** nella riduzione indicata di sopra adoperando, anzichè zinco, alluminio in eccesso. Il silicio grafitoide è in lamelle di un grigio plumbeo, opache. Il silicio amorfo, scaldato all'aria, brucia mandando viva luce. Col fluoro si combina già a freddo, diventando incandescente, col cloro al calor rosso. Il silicio cristallino è molto più resistente agli agenti che attaccano il silicio amorfo.

Riscaldando nel forno elettrico l'anidride silicica con carbone in presenza di poco ferro si ottiene il *ferro-silicio* cristallino con oltre 90 % di silicio.

157. **Idruri di silicio - Idrogeno silicato** $= SiH_4$. - Poche parole diremo soltanto di questo composto, che difficilmente si ottiene puro.

Si prepara dal siliciuro di magnesio ($SiMg_2$) con acido cloridrico. È un gas senza colore, di cattivo odore, insolubile nell'acqua, che brucia nell'aria con piccole detonazioni formando una densa nube di anidride silicica. Dalla sua parziale combustione avanza un residuo di silicio amorfo. Si conoscono anche il silicoetano Si_2N_6 liquido che bolle a — 15°, il silicopropano Si_3H_8 liquido che bolle a 53° e il silicobutano S_4H_{10} che bolle fra 80° e 90°.

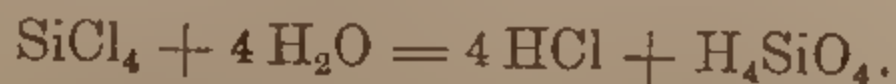
158. **Composti del silicio cogli alogeni.** — Scaldando il silicio amorfo in una corrente di gas cloro, si ottiene un liquido molto volatile, che è ***cloruro di silicio***, e risponde alla formola $SiCl_4$.

La sua composizione comprova la tetravalenza del silicio.

Ordinariamente per preparare questo composto si scalda un miscuglio intimo di carbone finissimo e anidride silicica (quarzo), in una storta di terra refrattaria attraversata da corrente di gas cloro. Si ha la reazione seguente:

$$SiO_2 + 2\,C + 2\,Cl_2 = SiCl_4 + 2\,CO.$$

Si produce cioè cloruro di silicio e ossido di carbonio. Il cloruro di silicio si fa condensare in tubi ad U fortemente raffreddati; è un liquido fumante all'aria, che con acqua si scompone negli acidi cloridrico e silicico, secondo la equazione:

$$SiCl_4 + 4\,H_2O = 4\,HCl + H_4SiO_4.$$

Ha il peso specifico di 1,52. Bolle a 57°, ed il suo vapore ha la densità di 84,8 ($H_2 = 1$) e quindi il suo peso molecolare è 169,6. Per via analitica trovandosi che 35,5 parti di cloro son combinate con 7 parti di silicio, si deduce che, in un peso molecolare, parti 142 ($= 35,5 \times 4$) sono di cloro e 28,3 di silicio; e quindi si argomenta che 28,3 essendo la più piccola quantità di silicio, che figura nella molecola di tutti gli altri suoi composti volatili, rappresenta realmente il peso atomico del silicio.

Analoghi al cloruro di silicio sono il *bromuro* ($SiBr_4$) e lo *joduro* (SiI_4).

Fluoruro di silicio $= SiF_4$. — È un gas che si prepara riscaldando in un pallone di vetro un miscuglio di sabbia finissima, e di fluoruro di calcio (spato fluore) con acido solforico:

$$2\,CaF_2 + 2\,H_2SO_4 + SiO_2 = SiF_4 + 2\,CaSO_4 + 2\,H_2O.$$

La reazione avviene in due periodi: prima si produce acido fluoridrico (v. pag. 80); poi questo in presenza di anidride silicica forma fluoruro di silicio ($4\,HF + SiO_2 = 2\,H_2O + SiF_4$).

Il gas che si svolge si può raccogliere sul mercurio. Nell'aria manda fumi bianchi. Coll'acqua si scompone producendo acido silicico e un composto di idrogeno, fluoro e silicio, che dicesi acido *fluosilicico*.

Ha la densità di 3,59 rispetto all'aria, e di 52 rispetto all'idrogeno: il suo peso molecolare quindi è 104 ($= 4 \times 19 + 28$).

159. Acido fluosilicico (o **idrofluosilicico**) — H_2SiF_6. – Dicesi ora che si forma per azione dell'acqua sul fluoruro di silicio:

$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = \underset{\text{acido silicico}}{H_4SiO_4} + 2\,\underset{\text{acido fluosilicico}}{H_2SiF_6}.$$

Si impiega un apparecchio come quello disegnato nella figura 143 in cui la fluorina e la silice reagiscono coll'acido solforico nel pallone di vetro scaldato dalla lampada, ed il fluoruro silicio gassoso va, per il tubo di sviluppo, a reagire coll'acqua contenuta nel cilindro vicino.

Per evitare che l'acido silicico gelatinoso ostruisca il tubo da cui esce il fluoruro di silicio, si fa gorgogliare il gas sotto il mercurio, in

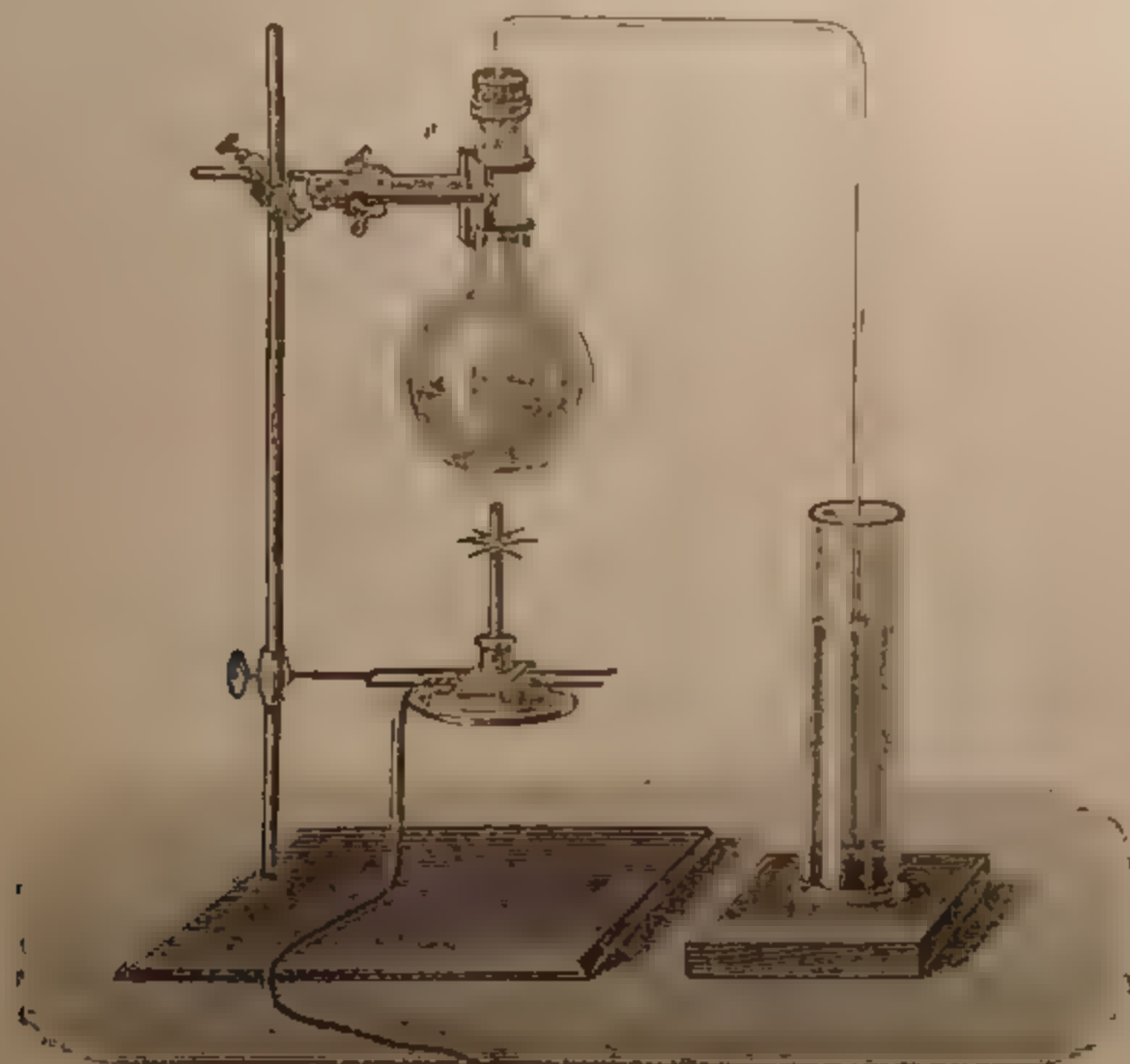



Fig. 143.

modo che il gas venga a contatto dell'acqua che sta sopra, solo dopo avere attraversato il mercurio. L'acido silicico si deposita in massa fioccosa, gelatinosa, pressochè insolubile nell'acqua, mentre l'acido fluosilicico rimane disciolto nell'acqua.

L'acido fluosilicico non si conosce altro che allo stato di soluzione, perchè evaporando questa, si scompone in fluoruro di silicio e acido fluoridrico, ambedue volatili:

$$H_2SiF_6 = SiF_4 + 2\,HF\,;$$

reagisce acido alle carte reattive, e forma, sostituendo con metalli i 2 atomi di idrogeno che contiene, sali cristallizzabili che diconsi *fluosilicati*, alcuni dei quali sono solubili, altri poco o punto solubili, come per es. i sali di potassio e di bario.

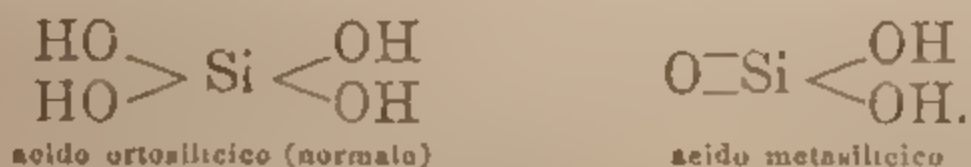
Si adoperano oggi i fluosilicati nell'industria per indurire gli impasti di gesso e cemento; si usa anche per conservare il legno ed i colori, essendo sostanza antisettica.

160. **Acidi del silicio.** — Nella reazione che avviene fra il fluoruro di silicio e l'acqua, abbiamo veduto formarsi oltre all'acido fluosilicico anche un composto della formola H_4SiO_4, che è appunto l'***acido ortosilicico*** di cui ora dobbiamo parlare.

Si ottiene gelatinoso e sospeso nell'acqua, anche scomponendo i silicati alcalini con acidi diluiti. Non si conosce però allo stato di purezza; giacchè evaporando la sua soluzione, o facendo seccare la massa gelatinosa, si altera, perde in parte ossigeno e idrogeno nelle proporzioni necessarie per formare acqua, e si converte in un altro acido silicico che ha per formola H_2SiO_3, che dicesi ***acido metasilicico***:

$$H_4SiO_4 = H_2SiO_3 + H_2O.$$

Si attribuiscono a questi due acidi le seguenti formole di costituzione:

$$\underset{\text{acido ortosilicico (normale)}}{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>Si<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}} \qquad \underset{\text{acido metasilicico}}{O{=}Si<\!\begin{matrix}OH\\OH.\end{matrix}}$$

Come si scorge a prima giunta, l'acido *meta* deriva dall'acido *orto* per perdita degli elementi di una molecola di acqua, come è accennato poco sopra.

L'acido silicico gelatinoso, precipitato in seno all'acqua si scioglie facilmente nell'acido cloridrico concentrato e negli idrati alcalini.

La soluzione in acido cloridrico è però solo apparente, poichè assume quello che chiamasi ***stato colloidale***: infatti evaporando il solvente si ottiene una massa amorfa che non è più solubile; e dalla stessa soluzione può ottenersi l'acido silicico rappreso come una gelatina per aggiunta di certi sali.

Si può avere allo stato di purezza ricorrendo alla dialisi (pag. 16), giacchè è sostanza per eccellenza colloide; e ponendo in un dializzatore la sua soluzione, contenente sempre un poco di acido cloridrico, ed aggiungendo un cloruro alcalino (eminentemente diffusibile), si può separare l'acido silicico dagli altri acidi e sali che lo accompagnano, e che sono capaci di attraversare le membrane di pergamena.

La soluzione di acido silicico, concentrata per evaporazione, e lasciata seccare all'aria fornisce l'acido metasilicico (di cui abbiamo dato cenno poco sopra), in forma di polvere amorfa appena solubile nell'acqua. L'*opale*, l'*idrofane*, le *geyseriti* contengono degli acidi polisilicici, che ricorderemo fra poco.

161. **Colloidi.** — Grahm aveva già stabilito per mezzo di esperienze di dialisi che le sostanze capaci di cristallizzare traversano anche le membrane porose, mentre quelle che non possono assumere struttura cristallina e che egli chiamò *colloidi* ne sono trattenute (v. pag. 16). — Tutte queste sostanze possono in determinate condizioni assumere l'aspetto di *gelatine*, cioè formare miscele uniformi insieme al solvente che hanno una consistenza intermedia fra i liquidi ed i veri solidi a cui si avvicinano gradatamente per evaporazione del solvente. Le soluzioni colloidali vengono chiamate *soli* (quelle in acqua *idrosoli*) e le gelatine, *geli* e più precisamente *idrogeli*, *alcogeli* se il liquido è acqua od alcol.

Ricerche ulteriori hanno dimostrato che lo stato colloidale è uno stato generale della materia che ha la sua causa in una sospensione del solido in particelle tenuissime in un liquido incapace di scioglierlo. Così molti solfuri

che ordinariamente si ottengono *precipitati*, in soluzioni [illegible] sostanze ionizzate si ottengono allo stato colloidale. Facendo [illegible] trico fra metalli in seno all'acqua distillata si possono ottenere soluzioni colloidali di oro, argento, platino, ecc. I colloidi si dividono in due gruppi. *Reversibili* si dicono quando, ottenuto dalla soluzione un *gelo* per perdita di solvente, si riottiene il *solo* per nuova aggiunta di acqua. I sali cristalloidi si diffondono in essi come nell'acqua.

Irreversibili diconsi i colloidi che passati allo stato di *gelo* non tornano a quello di *solo* per aggiunta di acqua (silice, solfuri ecc.). La precipitazione dei colloidi irreversibili è in generale favorita dai sali ionizzati in ragione diretta delle valenze dell'elettrolito. Se si sottopone un colloide all'elettrolisi avviene un fenomeno detto *cataforesi*, per cui attorno ad un elettrodo si concentra il liquido, attorno all'altro il colloide. Abbiamo perciò colloidi che assumono comportamento elettropositivo od elettronegativo in rapporto al liquido che di essi è perciò *mezzo disperdente*. In generale agiscono l'uno sull'altro colloidi o elettroliti con cariche elettriche di segno opposto. Le particelle di cui sono formati i colloidi sono visibili all'ultramicroscopio e la grandezza delle maggiori tra esse è di circa 5×10^{-6} m.m. E si ritiene che si passi gradatamente — per ordine di grandezza di tali particelle — dalle vere soluzioni alle sospensioni colloidali.

Le leggi della pressione osmotica (contrariamente a quanto si riteneva in passato) si applicano anche ai colloidi; solo che il numero di particelle sospese in una soluzione colloidale essendo molto minore del numero di molecole che si trovano nelle soluzioni, gli effetti dovuti alla pressione osmatica (congelazione, tensione di vapore, ecc.) sono di un ordine di grandezza notevolmente inferiore.

162. ***Acidi polisilicici - Silicati.*** — I ***silicati*** ottenuti per fusione dell'anidride silicica con altri ossidi o con carbonati metallici, costituiscono le varie specie di *vetri*, trasparenti, non cristallizzati, che prendono però il nome di *cristallo* se contengono dell'ossido di piombo, come diremo parlando del silicato di calcio.

Acidi polisilicici. — Oltre agli acidi silicici sopra citati si intende come (analogamente a quello che avviene per gli acidi del fosforo, dell'arsenico e dell'antimonio) possano più molecole di acido riunirsi perdendo gli elementi dell'acqua, e dar luogo a nuovi composti pur sempre acidi. Vedemmo, per esempio, come l'acido ortofosforico (v. p. 190) perdendo acqua si converta in acido pirofosforico e poi in acido metafosforico.

In modo simile si comporta l'acido silicico; ed essendo esso acido tetrabasico, dà luogo ad un numero anche più grande di derivati per la riunione di residui di due o più molecole, dalle quali si sono eliminate una o più molecole di acqua.

Così, per es., si ha:

$$2\,H_4SiO_4 = H_2O + H_6Si_2O_7 \quad \text{acido disilicico}$$
$$3\,H_4SiO_4 = 2\,H_2O + H_8Si_3O_{10} \quad \text{» trisilicico}$$

e parimente si ottengono altri acidi polisilicici più complessi, che differiscono dall'acido silicico normale per sottrazione degli elementi dell'acqua.

Come si ottengono poliacidi dall'acido ortosilicico così se ne possono ottenere con eliminazione degli elementi dell'acqua anche dall'acido metasilicico:

$$2\,H_2SiO_3 = H_2O + H_2Si_2O_5 \quad \text{acido metadisilicico}$$
$$3\,H_2SiO_3 = 2\,H_2O + H_2Si_3O_7 \quad \text{» metatrisilicico}$$
$$6\,H_2SiO_3 = 5\,H_2O + H_2Si_6O_{13} \quad \text{» metaesasilicico}$$

e via dicendo.

Si può esprimere con formola generale il loro modo di formazione e derivazione, dicendo che sono *acidi polisilicici*, della formola generale

$$m(H_4SiO_4) - n(H_2O).\ [1]$$

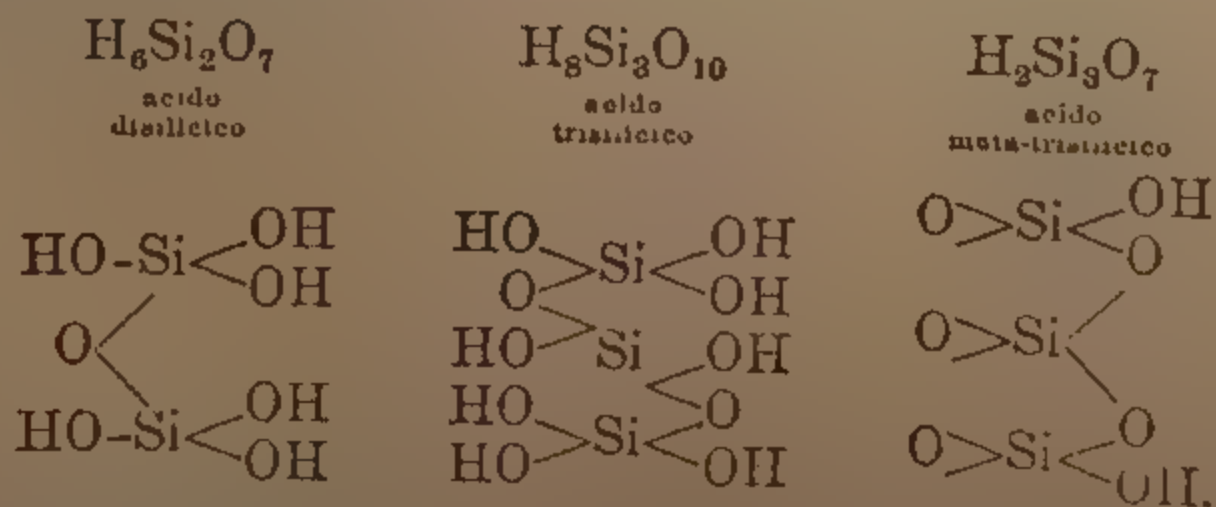
I molti sali di questi acidi, che formano la grande serie dei silicati che trovansi in natura, ci fanno ammettere la esistenza di un gran numero di questi acidi, che, per la facilità con cui gli elementi dell'acqua sono da essi eliminati, e con cui si converton gli uni negli altri, possono considerarsi come anidridi parziali o intermedie dell'acido silicico normale. Spesso nei libri di mineralogia e metallurgia le formole di questi acidi (e specialmente dei loro sali, che sono i silicati naturali) vengono ancora scritte secondo l'antica notazione dualistica (v. pag. 123 nota), Così per esempio:

invece di H_4SiO_4	si scrive	$SiO_2 . 2\,H_2O$
» » H_2SiO_3	» »	$SiO_2 .\ H_2O$
» » $H_6Si_2O_7$	» »	$2\,SiO_2 . 3\,H_2O$
» » $H_4Si_2Al_2O_8$	» »	$2\,SiO_2 .\ Al_2O_3 . 2\,H_2O$,ecc.

Questi acidi polisilicici, non si conoscono allo stato di libertà; ma sono ben conosciuti molti dei loro sali, che sono i silicati naturali, le cui formole complesse si spiegano ammettendo appunto che siano sali di questi acidi; sali che diconsi *polisilicati*. La famiglia dei silicati naturali è stragrande, e ciò ben si comprende quando si pensa che un solo di questi poliacidi può dar luogo a diversi sali, secondo che uno o più atomi di idrogeno sono sostituiti da uno o più metalli. Così per es. il solo acido ortosilicico contenendo 4 ossidrili, e quindi 4 atomi di idrogeno sostituibili, per doppia scomposizione può dar luogo con i metalli a 4 serie di sali; e molte sono le combinazioni o sali misti possibili. L'acido metasilicico può produrre due serie di sali avendo due atomi di H basico; l'esasilicico ($H_{14}Si_6O_{19}$) potrebbe produrre fino a 14; e così via dicendo.

La valenza del silicio in tutta questa varietà di composti apparisce costante; cioè il silicio è (come il carbonio) tetravalente. Nè è difficile senza scostarsi dalle norme generali, assegnare a questi varî poliacidi del silicio formole razionali o di costituzione, per spiegare i rapporti di collegamento fra gli atomi del silicio, dell'ossigeno e dell'idrogeno.

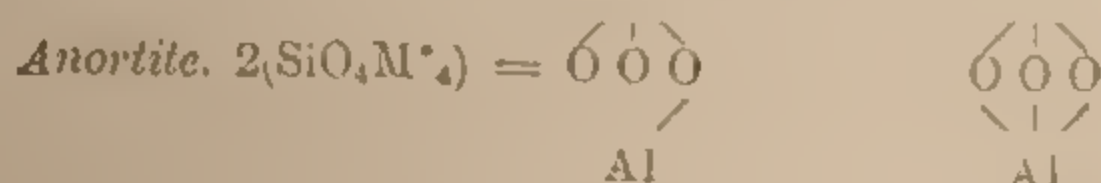
Diamo pertanto alcuni esempi dei più importanti e più diffusi oltre quelli già riportati:

$H_6Si_2O_7$ acido disilicico	$H_8Si_3O_{10}$ acido trisilicico	$H_2Si_3O_7$ acido meta-trisilicico
HO-Si<(OH)(OH)	HO>Si<OH (O>)	O>Si<OH (O)
O<	O>Si<OH	O>Si<
HO-Si<(OH)(OH)	HO>Si<O (O>)	O>Si<O (OH).
	HO, HO>Si<OH	

I silicati tutti, ad eccezione degli alcalini, sono insolubili o quasi. In natura l'idrogeno degli acidi polisilicici è sostituito in parte da uno, in parte da un altro metallo, e si hanno così silicati doppî, o meglio misti, quali sono la maggior parte dei *pirosseni*, degli *anfiboli*, dei *feldspati*, dei *granati* ecc.

---

[1] Si intende che è $n \geqq m - 1$ e $\leqq 2m - 1$.

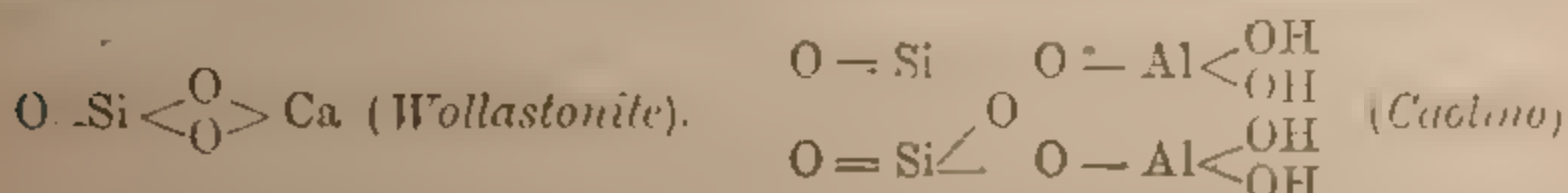
Ricordiamo qui alcuni dei più comuni silicati naturali, appartenenti a questi diversi tipi.

Ortosilicati. — *Peridoto.* $SiO_4M''_2 = Mg<^{O}_{O}>Si<^{O}_{O}>Fe$ (*Olivina*).

Anortite. $2(SiO_4M'_4) =$

```
Si — O — Ca — O — Si
/ | \            / | \
O O O            O O O
    /            \ | /
  Al               Al
```

Metasilicati. — *Pirosseno.* $SiO_3M'_2$ — $O = Si<^{O}_{O}>Mg$ (*Enstatite*).

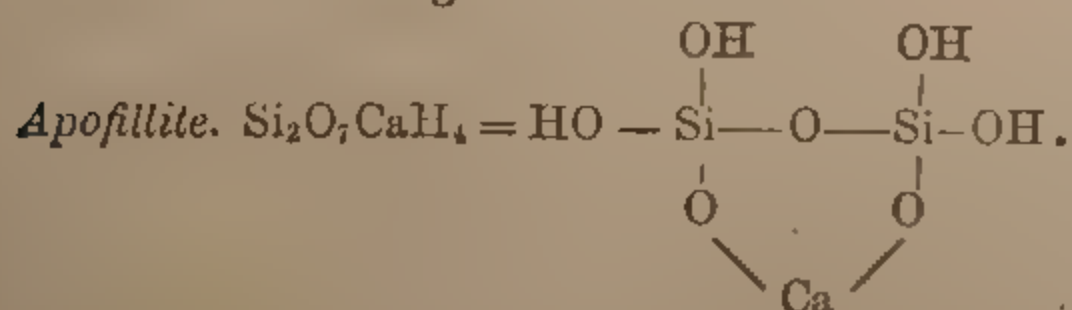
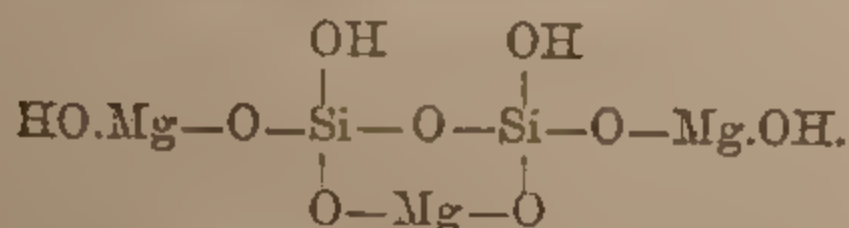
$O = Si<^{O}_{O}>Ca$ (*Wollastonite*).

```
O = Si       O — Al<OH
                    OH
        O                  (Caolino)
O = Si<      O — Al<OH
                    OH
```

Leucite. $KAl(SiO_3)_2$. *Talco.* $(SiO_3)_4H_2Mg_3$.

Disilicati. — *Serpentino.* $Si_2O_7Mg_3\,2H_2O$ di cui la formula strutturale è:

```
          OH      OH
          |       |
HO.Mg—O—Si—O—Si—O—Mg.OH.
          |       |
          O—Mg—O
```

Apofillite. $Si_2O_7CaH_4 =$

```
        OH        OH
        |         |
HO — Si — O — Si—OH.
        |         |
        O         O
         \       /
            Ca
```

Trisilicati. — *Ortoclasio.* $(Si_3O_8M'_4)$ ad es.: Si_3O_8AlK

Albite. $(NaAlSi_3O_8)$, ecc.

Molti di questi silicati non sono scomposti in quantità apprezzabile neppure dagli acidi energici. Una parte di quelli che si scompongono separano l'acido silicico gelatinoso: e ciò fanno specialmente quelli che derivano direttamente dall'acido ortosilicico.

La maggior parte sono attaccati, o come si dice *disgregati* dai carbonati e dagli idrati alcalini al calor rosso, e si scompongono allora in silicati alcalini ed ossidi o carbonati metallici.

163. **Anidride silicica** $= SiO_2$. — L'acido metasilicico ad elevata temperatura si scompone, perde acqua e lascia un residuo che è l'*anidride silicica*; cioè:

$$H_2SiO_3 \rightarrow H_2O + SiO_2.$$

Si prepara anche bruciando nell'aria il silicio amorfo.

L'anidride silicica è minerale oltremodo diffuso in natura: cristallizzato forma il *quarzo* o *cristallo di rocca* e la *tridimite* in frantumi isolati forma sabbie, se agglomerati *arenarie*; amorfo forma il *calcedonio*, l'*agata*, il *diaspro*, ecc.

È sostanza inattaccabile dagli acidi, salvo che dall'acido fluoridrico, che forma con esso fluoruro di silicio gassoso, come dicemmo. Al cannello ferruminatorio è infusibile e solo alla fiamma ossidrica fonde

in globuli vetrosi; è indecomponibile dal calore poi a qualunque temperatura. Il quarzo fuso al cannello ossidrico forma una massa pastosa di aspetto simile al vetro, con cui si possono fare recipienti perfettamente inattaccabili dagli acidi eccetto (HF) e che si possono scaldare al calor rosso e gettare nell'acqua fredda senza che si rompano. Scaldato insieme cogli ossidi e coi carbonati alcalini al calor rosso si combina formando silicati, che sono solubili nell'acqua. Questi silicati così ottenuti hanno composizione varia secondo le proporzioni dei loro componenti, e in generale difficilmente cristallizzano. Il silicato di soda è il *vetro solubile* del commercio, comunemente adoperato per molti usi.

164. **Altri composti del silicio.** - ***Solfuro di silicio*** $= SiS_2$. — È un composto solido che cristallizza in aghi bianchi. Si forma quando si fa agire solfuro di carbonio allo stato gassoso, sopra una mescolanza di anidride silicica e carbone fortemente arroventato. Coll'acqua si decompone in acido silicico ed acido solfidrico.

Carburo di silicio $= SiC$. — Preparasi mescolando anidride silicica e carbone in un forno elettrico (a 3500°) secondo l'equazione:

$$SiO_2 + 3\,C = SiC + 2\,CO.$$

Si presenta in forma di cristalli romboedrici tabulari di color nero o verdastro, dur. 9,5; è insolubile negli acidi, perfino nell'acido fluoridrico. È noto industrialmente col nome di ***carborundo***, è impiegato per la sua durezza, di poco inferiore a quella del diamante, per levigare i corpi duri. Si conosce pure un dicarburo SiC_2. Bölling prepara nel forno elettrico un carbone speciale misto a carburo di silicio ed a silicio interposto fra le particelle di carbonio detto *silundo*; è buon conduttore dell'elettricità e resistente ad altissime temperature.

L'***azoturo di silicio*** di composizione non ben definita, formasi scaldando a elevata temperatura il silicio o l'anidride silicica con carbone in atmosfera di azoto; è bianco, ed amorfo. Con acqua svolge ammoniaca. Ne fu perciò preconizzato l'impiego come concime azotato.

---

165. **Stagno.** $Sn = 119$. — Si ritrae dalla sua combinazione con l'ossigeno, detta *cassiterite* che si trova assai abbondante in Cornovaglia (Inghilterra), in Germania e segnatamente nelle isole poste ad est di Sumatra. Il minerale frantumato e purificato per levigazione viene prima torrefatto in forni a pavimento girevole, e poi si introduce intimamente mescolato con carbone in un forno a tino, ovvero in forni a riverbero, dove il metallo ridotto cola in basso. Per affinarlo si fonde tenendo agitata la massa con bastoni di legno verde, si lascia poi in parte solidificare e si decanta la parte liquida che è stagno quasi puro.

Il metallo è bianco giallognolo, fonde a 232°; la sua densità è $= 7,29$; ha struttura cristallina, è flessibile, e per la confricazione delle sue lamine cristalline nel piegarsi produce un leggero rumore (*crick*): è malleabilissimo, e si riduce in foglie sottili, poco resistenti (*stagnola*).

Lo stagno forma molte leghe, fra cui meritano di esser ricordate la lega col rame, ossia il bronzo, e la lega col piombo detta *lega dei saldatori*, fusibile a 180° quando contiene 67 % di Sn. Col mercurio forma l'amalgama che serve a fare gli specchi. Allegandosi col ferro serve a ricuoprire la lamiera, e per più intima unione forma la *latta.*

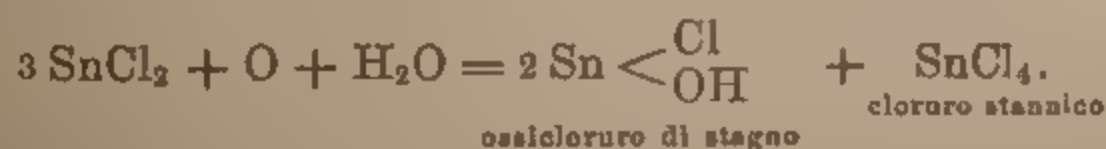
L'acido solforico concentrato, o meglio il cloridrico, lo sciolgono formando i rispettivi sali; invece l'acido nitrico l'ossida e forma come vedremo acido metastannico.

A temperatura elevata si ossida, ed al calor rosso, fuso con gli alcali, svolge idrogeno, producendo stannati. Si unisce con molti metalloidi formando due diverse serie di composti, *stannosi* e *stannici.*

Nei composti stannici (per es. $SnCl_4$) lo stagno è tetravalente, nei composti stannosi (per es. $SnCl_2$) si comporta da bivalente.

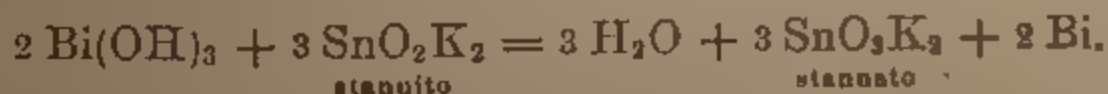
166. **Composti stannosi.** - ***Ossido stannoso*** $= SnO$. — Scaldando l'idrato stannoso in corrente di CO_2 si ottiene questo ossido di colore bruno, che scaldato all'aria si accende.

Cloruro stannoso $= SnCl_2$. — Si ottiene sciogliendo lo stagno in una soluzione di acido cloridrico concentrato. Cristallizza con due molecole di acqua. Nell'acqua si scioglie, ma si scompone anche a poco a poco (se non vi si aggiungono pezzetti di stagno), formandovi un cloruro basico, od ossicloruro, insolubile, e cloruro stannico, che rimane in soluzione:

$$3\,SnCl_2 + O + H_2O = \underset{\text{ossicloruro di stagno}}{2\,Sn<^{Cl}_{OH}} + \underset{\text{cloruro stannico}}{SnCl_4}.$$

Il cloruro stannoso ha energiche proprietà riducenti: così riduce i sali ferrici a sali ferrosi, i sali mercurici a mercurosi o a mercurio metallico, perciò è assai impiegato come reattivo nella analisi chimica e nelle preparazioni di composti organici.

Idrato stannoso $= Sn(OH)_2$. — Si precipita dalla soluzione di cloruro stannoso cogli acidi o carbonati alcalini; è bianco, solubile in un eccesso di potassa caustica, formando allora un composto che dicesi *stannito potassico* $= K_2SnO_2$.

Gli stanniti alcalini dànno coll'idrato di bismuto una caratteristica reazione (precipitato nero di bismuto metallico), che serve per il riconoscimento di questo metallo (v. Bismuto):

$$2\,Bi(OH)_3 + \underset{\text{stannito}}{3\,SnO_2K_2} = 3\,H_2O + \underset{\text{stannato}}{3\,SnO_3K_2} + 2\,Bi.$$

Negli acidi l'idrato stannoso si scioglie formando i sali stannosi; funziona perciò come base debole e come debole acido.

Solfato stannoso $= SnSO_4$. — Si prepara sciogliendo il metallo nell'acido solforico; è poco solubile e forma piccoli cristalli.

Il **solfuro stannoso** $= SnS$, è grigio scuro. Si ottiene precipitandolo dalle soluzioni stannose con idrogeno solforato ed è solubile nei solfuri alcalini contenenti eccesso di zolfo (polisolfuri) formando *solfostannati.*

167. **Composti stannici.** - ***Ossido stannico*** $= SnO_2$. — Si ottiene per calcinazione di vari composti di stagno in forma di polvere bianco-giallastra. In natura costituisce la *cassiterite.* È insolubile negli acidi e difficilmente fusibile; forma stannati alcalini quando si fonde cogli alcali caustici, può dirsi perciò *anidride stannica.*

Idrato stannico o acido stannico $= H_2SnO_3$. — Dalla soluzione di cloruro stannico, con una soluzione alcalina diluita, si precipita questo *idrato stannico (o acido stannico)* che non ha la composizione normale (che dovrebbe rispondere alla formola SnO_4H_4) ma è invece: $SnO_3H_2 = SnO_4H_4 - H_2O$.

Si scioglie negli alcali formando *stannati* (per es. Na_2SnO_3). Si comporta cioè come un acido, e [illegible] acido stannico. Si scioglie pure [illegible] stati.

Lasciato all'aria si converte in acido *metastannico* [illegible] che è probabilmente un *polimero* del precedente, ma che ha però proprietà diverse, giacchè non si scioglie affatto negli acidi e negli alcali diluiti e può anche ottenersi per azione dell'HNO_3 sul metallo.

Con alcali concentrati forma composti solubili che diconsi metastannati, tra cui è noto il sale sodico $Na_2SnO_3 \cdot H_2O$ impiegato come mordente in tintoria.

Cloruro stannico $= SnCl_4$. — Vedemmo che si forma quando il cloruro stannoso si scompone nell'acqua. Facendo passare una corrente di cloro nel cloruro stannoso si ottiene pure cloruro stannico. Si può anche preparare direttamente dal metallo sciogliendolo in acqua regia o facendo passare cloro secco sul metallo riscaldato. È un liquido che fuma fortemente all'aria; bolle a 114°, e sotto il nome di mordente si adopra dai tintori di lana e di cotone. Si unisce coi cloruri alcalini producendo cloro-stannati, che si usano per colorire stoviglie e per la tintoria. Forma cristalli con 3 e con 5 H_2O. Con 2 HCl si combina a formare acido clorostannico $= H_2SnCl_6$. (Cfr. acido fluosilicico.)

Solfuro stannico $= SnS_2$. — È l'*oro musivo*, che si prepara unendo 12 parti di stagno, 6 di mercurio, e scaldando quest'amalgama con 6 parti di zolfo e 6 parti di sale ammoniaco. Serve per dare il fondo dorato ai mosaici veneziani (da cui il nome) e dare una falsa doratura agli oggetti di legno, gesso, ecc. Per via umida si ottiene con aspetto meno lucente precipitando le soluzioni di sali stannici con idrogeno solforato. Si scioglie nei solfuri alcalini formando solfostannati: ad esempio: K_2SnS_3 $(= SnS_2 + K_2S)$.

Lo stagno vuol essere considerato come elemento parivalente essendo tetravalente nei composti *stannici*, bivalente in quelli *stannosi*. Dai suoi composti emerge che il suo carattere metallico non è veramente spiccato, perchè coll'ossigeno forma composti che si comportano piuttosto come anidridi che come ossidi basici, dando poi luogo a produzione di composti acidi, dello stesso tipo di quegli degli elementi poco prima studiati. Figura quindi bene accanto al silicio e al carbonio, con cui conserva analogia specialmente nei composti stannici.

Tanto l'ione $Sn^{\cdot\cdot}$, come l'ione $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ sono incolori. Con H_2S i sali stannosi precipitano in bruno (SnS) mentre i sali stannici dànno un precipitato giallo (SnS_2). Il solfuro stannico ha carattere di *solfo-anidride*.

Lo zinco precipita lo stagno dalle sue soluzioni. I composti di stagno sul carbone o fiamma riducente dànno un granulo di stagno metallico.

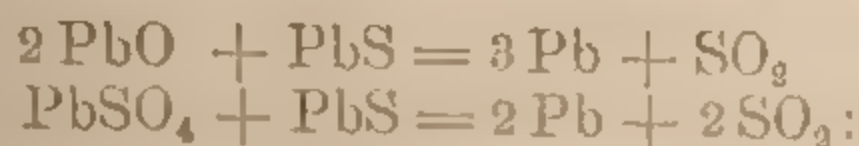
---

168. **Piombo.** $Pb = 207$. — È uno fra i metalli più diffusi e più comunemente usati. Il suo minerale più comune è il solfuro (PbS) o *galena*, trovasi inoltre nella *cerussite* $PbCO_3$, nella *crocoite* $PbCrO_4$, ecc.

L'estrazione del piombo si fa torrefacendo prima il minerale, per eliminare buona parte dello zolfo. Il miscuglio di ossido e di solfato di piombo così ottenuto si riduce poi con carbone, in forni a vento o a reverbero. Lo zolfo e il carbone bruciano, e si forma così anidride solforosa, anidride carbonica, o per lo meno ossido di carbonio; il piombo metallico fuso cola e si raccoglie in basso.

Talvolta per dissolforare la galena si adopera il ferro secondo lo schema: $PbS + Fe = FeS + Pb$; tal'altra si fa reagire insieme il

minerale torrefatto (ossia il miscuglio di ossido e solfato di piombo) col minerale naturale, per cui si svolge anidride solforosa e si ottiene piombo metallico:

$$2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2$$
$$PbSO_4 + PbS = 2\,Pb + 2\,SO_2:$$

questo processo usasi quando il minerale è molto puro.

Il piombo in tal guisa ottenuto spesso è *crudo*; cioè non è così malleabile come si richiede per l'industria (*piombo d'opera*), a causa della presenza di una certa quantità di metalli estranei (zinco, arse-

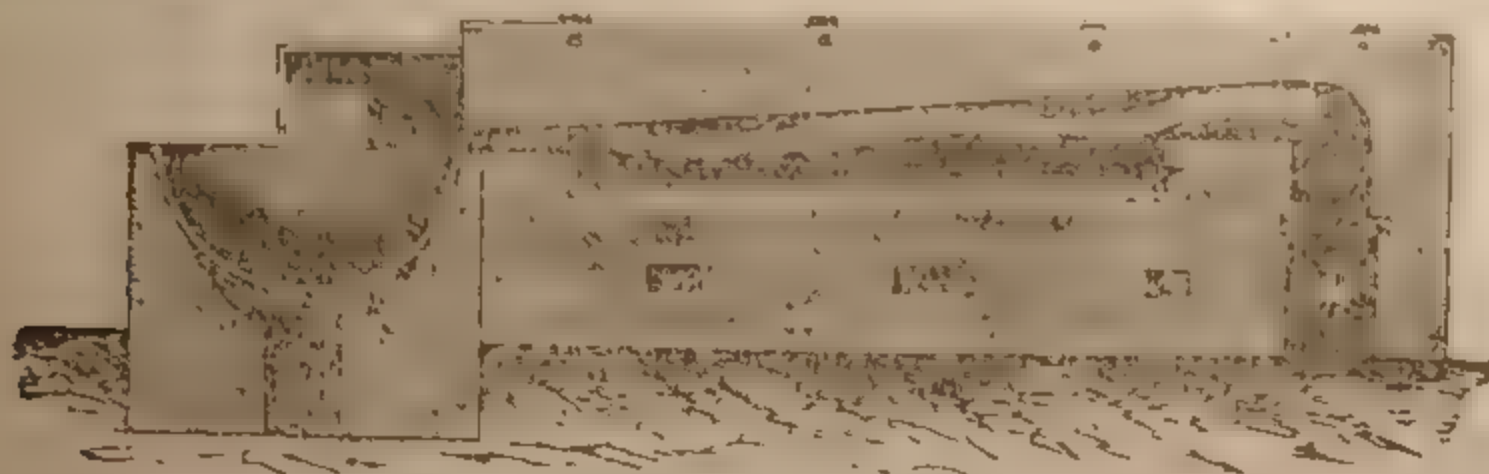



Fig. 144.

nico, antimonio). Si può affinare il piombo *crudo* in appositi *forni a reverbero* rappresentati dalla figura 144. Il piombo fuso nel recipiente di ghisa G scaldato dal sottoposto focolare, viene poi fatto passare nella vasca di ferro rettangolare AB che costituisce il piano inferiore di un forno a reverbero scaldato dal focolare D. Si lascia per diverse ore il piombo fuso nel forno agitandolo di frequente, e così i metalli estranei (eccetto l'argento) ossidandosi formano una scoria che galleggia e si separa facilmente.

Il piombo ottenuto, spesso contiene argento, e questo vuole essere separato mediante la coppellazione, come vedremo. (V. Argento).

Il piombo ha colore grigio lucente; all'aria però si opaca; è molle e pieghevole, e si riduce in lamine sottilissime ed in fili non molto fini. La sua densità è 11,254. Fonde a 327°, e al calor rosso si volatilizza. È insolubile nella maggior parte degli acidi; e rammentiamo come gli apparecchi per preparare l'acido solforico siano appunto fatti con lamine di piombo. All'aria umida però si ossida alla superficie, e allora anche gli acidi deboli (per es., *ac. acetico*) lo attaccano.

Sono leghe importanti del piombo, quella collo stagno usata dai saldatori perchè molto fusibile (fonde a 180°), e quella col 17-20 % d'antimonio (v. questo) che si adopera per i caratteri da stampa.

Usi e produzione. — Oltre che per gli usi qui sopra ricordati, il piombo è molto impiegato per la sua malleabilità a farne tubi e lastre, pallini da caccia e piombo indurito (v. arsenico), serbatoi ed apparecchi per l'acido solforico ecc.

La produzione mondiale del piombo supera 1 milione di tonn. L'Italia nel 1915 ne produsse 21.812 tonn. (di cui 16 600 a Portusola-Spezia) e ne importò circa tonn. 17 563 comprese le leghe, esportandone tonn. 534. Nel 1916 la produzione si elevò a tonn. 21.362 di cui 20 040 a Portusola.

169. **Ossidi e idrossidi del piombo.** — Se si riscalda del piombo fino a fonderlo in presenza d'aria, la superficie si ricopre di una polvere

gialla, amorfa, che si chiama *massicot*. Lo stesso prodotto si ottiene scaldando l'idrato o il nitrato di piombo. Fondendo il massicot, col raffreddamento prende la forma di scaglie cristalline giallo-rossastre e costituisce l'*ossido di piombo* o **litargirio**, che risponde alla formola PbO.

Il *litargirio* fonde al calor rosso; è poco solubile nell'acqua pura; ma vi si scioglie agevolmente se è alcun poco alcalina o zuccherata. Si comporta come base assai energica, combinandosi facilmente colla silice per formare silicati di piombo molto fusibili (v. *cristallo*) e coi grassi per formare saponi insolubili detti empiastri o cerotti. Si scioglie facilmente nell'acido nitrico.

Scaldando il litargirio entro forni in presenza di molta aria a una temperatura compresa fra i 300° e 400°, e anche in piccolo crogiuolo con un poco di clorato potassico, il litargirio si converte in **minio**; polvere di un bel colore rosso, che è un ossido di piombo di composizione determinata, espressa dalla formola Pb_3O_4. Il minio scaldato al calore rosso si scompone tornando allo stato di litargirio. Il minio deve considerarsi come l'unione di 2 molecole di PbO con una molecola di biossido PbO_2, ($2\,PbO + PbO_2 = Pb_3O_4$). Infatti trattando il minio con acido nitrico, il suo calore rosso sparisce e mentre formasi nitrato di piombo solubile, si ottiene anche una polvere bruno-nera pesante, che è un altro ossido, conosciuto sotto il nome di ***biossido di piombo*** o *ossido pulce*, e che ha per formola PbO_2. Questo biossido può cedere facilmente ossigeno, e anche esposto al calore perde metà dell'ossigeno convertendosi in litargirio. Coll'acido cloridrico si comporta come il biossido di manganese (pag. 70) e dà luogo a sviluppo di cloro. Cogli alcali questo ossido manifesta i caratteri di anidride acida formando i ***piombati***, in cui il piombo ha comportamento di metalloide. Colla potassa, ad esempio, formasi il composto K_2PbO_3 (*piombato potassico*), analogo per costituzione allo *stannato* potassico.

Abbiamo già visto che quando un elemento forma diverse combinazioni coll'ossigeno, i composti più ossigenati hanno sempre proprietà più spiccate di anidride, mentre i meno ossigenati manifestano proprietà basiche (Sb_2O_5 ed Sb_2O_3, Bi_2O_5 e Bi_2O_3; SnO_2 ed SnO).

Per cui gli ossidi di composizione simile al minio ($2\,PbO.PbO_2$) si chiamano ***ossidi salini***, poichè possono considerarsi come un sale in cui l'ossido superiore ha funzione acida e l'inferiore funzione di base.

Il minio sarebbe quindi piombato di piombo della costituzione

$$Pb\!<\!{}^{O}_{O}\!>\!Pb\!<\!{}^{O}_{O}\!>\!Pb.$$

L'***idrato piombico*** $= Pb(OH)_2$ si ottiene sotto forma di precipitato bianco quando si tratta con un alcali la soluzione di un sale di piombo. È solubile in eccesso di potassa con cui si forma il corrispondente *piombito* K_2PbO_2 poco stabile; non è solubile in ammoniaca.

Tenendo del piombo lungamente a contatto con l'acqua questa si intorbida, e si deposita una polvere bianca che è l'idrato (misto talora a carbonato). Il precipitato bianco leggermente alcalino, è par-

zialmente solubile nell'acqua; perciò sono da evitarsi i recipienti di piombo per raccogliere acque potabili: giacchè l'idrato che si forma è, come tutti i composti di piombo, potentemente venefico.

170. Composti del piombo. - **Nitrato di piombo** = $Pb(NO_3)_2$. — L'acido nitrico è l'acido che meglio di tutti scioglie il piombo. La soluzione concentrata lascia cristallizzare il nitrato di piombo isomorfo col nitrato di bario. Scaldato al rosso si scompone (pag. 173) in $PbO + 2NO_2 + O$.

Solfato di piombo — $PbSO_4$. — Si ottiene per precipitazione aggiungendo acido solforico alla soluzione del nitrato di piombo; è bianco, insolubile nell'acqua e quasi insolubile negli acidi diluiti; si scioglie in H_2SO_4 concentrato. Si trova in natura ed è conosciuto dai mineralogisti col nome di *anglesite*.

Solfuro di piombo - PbS. — In natura si trova cristallizzato e costituisce la *galena*.

Si può ottenere dal solfato, scaldandolo al rosso con carbone:

$$PbSO_4 + 4C = PbS + 4CO$$

oppure precipitandolo dalle soluzioni piombiche mediante idrogeno solforato; è nero, e insolubile negli acidi diluiti. Si può preparare anche per via diretta mediante fusione di zolfo e piombo.

Cloruri di piombo. - **Bicloruro** = $PbCl_2$. — Si ottiene per precipitazione dai sali solubili del piombo con un cloruro alcalino. Avviene la doppia scomposizione espressa dalla equazione seguente:

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaCl = PbCl_2 + 2NaNO_3.$$

È bianco cristallino, poco solubile nell'acqua fredda, discretamente solubile in quella bollente (6 %), è fusibile al calor rosso.

Si conosce anche il *tetracloruro* = $PbCl_4$, che è una sostanza oleosa, instabile, che può ottenersi sciogliendo il $PbCl_2$ in HCl concentrato e saturando la soluzione con cloro: da questa soluzione il cloruro ammonico precipita un sale doppio $PbCl_4 . 2NH_4Cl$ (cfr. ac. clorostannico, pag. 268) che trattato con acido solforico concentrato e freddo separa il *tetracloruro* ($PbCl_4$) in forma di un olio giallo, pesante (dens. = 3,18), che a caldo si scompone in $PbCl_2 + Cl_2$.

Ioduro di piombo = PbI_2. — Sostanza gialla che si prepara come il cloruro per doppia decomposizione cogli ioduri alcalini: è pochissimo solubile nell'acqua.

Carbonato di piombo = $PbCO_3$. — In natura si trova cristallizzato e forma la *cerussite*. Ottenuto per precipitazione forma la *biacca* che è *carbonato basico* più o meno impuro = $2PbCO_3 . Pb(OH)_2$. Si ottiene esponendo lamine di piombo ai vapori di acido acetico e all'anidride carbonica (processo olandese); oppure precipitando l'acetato basico di piombo con acido carbonico (processo francese). Oggi si prepara anche con processo elettrolitico. Serve alla preparazione delle vernici bianche.

Cromato di piombo = $PbCrO_4$, o *giallo cromes*. — Si trova in natura (*crocoite*); ma si ottiene artificialmente più bello precipitando un sale solubile di piombo con cromato potassico. È molto usato come materia colorante per il suo color giallo vivissimo.

Piombati metallici. — Il piombato potassico $K_2PbO_3 . 3H_2O$ analogo allo stannato, ma meno stabile di esso, può ottenersi cristallizzato lasciando raffreddare una soluzione di potassa caustica in cui si fece sciogliere a caldo una conveniente quantità di biossido di piombo.

Il piombato calcico Ca_2PbO_4 si ottiene scaldando litargirio e carbonato calcico a 700° in corrente d'aria. Scaldato con CO_2 gassoso, alla stessa temperatura svolge ossigeno ed è perciò impiegato per la preparazione di questo gas.

Il piombo nella maggior parte dei suoi composti ha carattere di elemento elettro-positivo (metallico) e si comporta come bivalente. Peraltro in alcuni composti funziona quale elemento tetravalente ed elettro-negativo, come nel tetracloruro ($PbCl_4$), nel biossido

($PbO_2 = O=Pb=O$), nei piombati $\left(\begin{matrix}K-O \\ K-O\end{matrix} > Pb=O\right)$; e perciò si avvicina allo stagno, avvertendo che nel piombo, che ha peso atomico tanto più elevato, le proprietà metalliche sono assolutamente prevalenti.

I composti di piombo sul carbone, alla fiamma riducente danno **globuli metallici, e aureola gialla** costituita da ossido. Tutti i composti poi facilmente anneriscono per l'azione dell'idrogeno solforato; se sono solubili possono precipitare il piombo allo stato di solfato **mediante un solfato solubile.**

171. Elementi rari di questo gruppo. - **Titanio.** Ti = 48,1. — In **natura si trova combinato con** l'ossigeno a **formare** il biossido TiO_2 (*rutilo*) isomorfo colla *cassiterite*, e col ferro col quale forma il ferro titanato TiO_3Fe). Il metallo si ottiene riducendo il cloruro con sodio, ha l'aspetto di acciaio, e difficilmente attaccato dagli acidi, brucia ad altissima temperatura, fonde oltre 2200°.

I suoi composti hanno costituzione tale che rivela la analogia fra questi e i composti del carbonio e del silicio. Infatti si conosce, un cloruro ($TiCl_4$), un ossido (TiO_2), un acido titanico (TiO_4H_4) che forma sali (*titanati*) e diversi poliacidi analogamente all'acido silicico. L'acido titanico si scioglie però anche negli acidi concentrati e funziona così come debole base, formando sali di titanio, come il solfato = $Ti(SO_4)_2$.

Germanio. Ge = 72,5. — Questo elemento assai raro fu scoperto da Winkler nell'*argirodite* ($GeS_2 . 3 Ag_2S$), e fu ottenuto da questo minerale riducendolo con carbone. Forma cristalli ottaedrici bianco-grigiastri di splendore metallico, dens. 5,47; fonde a 960°.

Questo elemento forma due serie di composti, che corrispondono ai due ossidi GeO e GeO_2, i composti inferiori si trasformano assai facilmente nei superiori per ossidazione. Forma coll'idrogeno un idruro GeH_4.

Il *cloruro germanoso* $GeCl_2$ è poco noto, il *cloruro germanico* $GeCl_4$ si forma direttamente gettando il germanio in polvere nel cloro; è un liquido assai mobile, fumante all'aria, che bolle a 87°, e scomponendosi coll'acqua formando l'idrato $Ge(OH)_4$. Forma un tetrafluoruro $GeFl_4$ che ha perfetta analogia di comportamento col fluoruro di silicio, e forma acido fluogermanico = H_2GeF_6.

Forma pure due solfuri GeS e GeS_2, di cui il secondo si scioglie negli alcali e nei solfuri alcalini formando solfosali. Come si vede questo elemento forma il termine di passaggio fra Si ed Sn.

Zirconio. Zr = 90,6. — Si trova in natura in pochi silicati tra cui lo *zircone* $ZrSiO_4$. Ha aspetto metallico ed i suoi composti hanno composizione analoga a quelli del titanio; così si ha un cloruro ($ZrCl_4$), un'anidride (ZrO_2), un acido (ZrO_4H_4) ecc. L'ossido di zirconio scaldato alla fiamma ossidrica emette luce vivissima; è perciò impiegato meglio della calce nelle lampade di Drummond (v. pag. 60). È resistente ad altissime temperature.

Cerio. Ce = 140,25. — È metallo raro; trovasi nella *cerite* che può contenerne fino al 60 %; in piccola quantità esiste anche nelle *sabbie monazitiche*, che trovansi in quantità assai considerevole nel Brasile, nel Canadà, e negli Stati Uniti d'America. Forma tre ossidi: CeO; Ce_2O_3; CeO_2. Oggi pare meno raro di quanto si credeva, ed è utilizzato per la fabbricazione delle reticelle ad incandescenza a gas, come diciamo più sotto.

I sali cerosi derivano dall'ossido Ce_2O_3, esempio il solfato $Ce_2(SO_2)_3$, che si ottiene dalla *cerite* degli Urali per mezzo dell'acido solforico; è difficilmente solubile in soluzione di solfato sodico, proprietà che si utilizza per la sua estrazione.

I sali cerici sono gialli: è ben noto il solfato $Ce(SO_4)_2 . 4 H_2O$ e il carburo CeC_2 rosso giallastro, che coll'acqua si comporta come il carburo di calcio, svolgendo acetilene.

Torio. Th = 232,4. — Fu ottenuto allo stato metallico riducendo il doppio fluoruro di torio e potassio o il doppio cloruro degli stessi metalli con sodio o potassio. È una polvere grigio-splendente, minutamente cristallizzata in lamelle

esagonali, che sopra a 120° brucia all'aria. Per combustione del metallo all'aria o per calcinazione del nitrato, si ottiene l'**ossido di torio** (ThO_2) polvere bianca insolubile nell'acqua e infusibile.

Il cloruro $ThCl_4$, si ottiene per azione del cloro sul torio metallico, o su di una miscela di ossido di torio e carbone, come il cloruro di silicio.

Il nitrato di torio $Th(NO_3)_4$, si prepara lasciando evaporare in presenza di acido solforico una soluzione di ossido di torio nell'acido nitrico. È in cristalli tabulari, trasparenti, igroscopici. Questo sale è oggi largamente impiegato per la fabbricazione delle reticelle ad incandescenza (sistema Auer), che sono reticelle di filo di cotone imbevute di una soluzione di nitrato di torio, insieme a piccole quantità (circa 1 %) di nitrato di cerio. Quando si fanno bruciare resta una trama di ossido di torio e cerio, che diviene incandescente pel calore della fiamma (gas, alcol, benzina, ecc.) e dà quella bella luce, ormai nota a tutti.

Più recentemente Nernst ha proposto un nuovo sistema di illuminazione elettrica a incandescenza, in cui il corpo incandescente filiforme è composto di una miscela di ossidi di magnesio, di zirconio, cerio, ed altre terre rare. Questo filo *quando viene scaldato* conduce la corrente elettrica e si mantiene poi incandescente mandando vivissima luce finchè passa la corrente. Queste lampade non hanno bisogno di esser contenute nel solito bocciuolo di vetro, la fragilità del filamento è stata però di ostacolo alla loro diffusione.

---

172. Riepilogo del gruppo del carbonio. — Il gruppo del carbonio comprende elementi che hanno per lo più la valenza = 4. Solo quando coll'elevarsi del peso atomico si fanno più evidenti le proprietà metalliche degli elementi, questi nei composti in cui hanno carattere metallico si comportano da bivalenti. Tipi di composti coll'idrogeno e coll'ossigeno sono $R^{IV}H_4$ ed $R^{IV}O_2$; lo stagno ed il piombo hanno anche ossidi $Sn^{II}O$ e $Pb^{II}O$ come del resto anche il carbonio ha l'ossido $C^{II}O$. Tutti indistintamente formano sali del tipo $M'_2R^{IV}O_3$.

---

173. Determinazioni analitiche indirette. — Non sempre è possibile al chimico per via analitica diretta, separare e pesare o misurare il composto isolato, e in alcuni casi è giuocoforza alle dirette determinazioni anteporre valutazioni indirette, in virtù delle quali il corpo da determinarsi passa in nuove combinazioni. Prima di porre qualche problema di questo genere, desideriamo di spiegarci un poco meglio, per mezzo di un esempio.

Nell'analisi eudiometrica dell'aria (v. pag. 157), la misura dell'ossigeno è un caso molto semplice di valutazione indiretta, ma casi così semplici non sono gran fatto frequenti.

Il più delle volte per sciogliere consimili problemi bisogna ricorrere alle equazioni algebriche; e siccome questi quesiti sono compilati per le scuole secondarie, crediamo doverci limitare a descrivere come si possa giungere ad una pronta e precisa soluzione di alcuni problemi chimici, valendosi solamente delle equazioni di primo grado.

Esercizio 1°. — Gr. 1,330 di una mescolanza di cloruro di potassio e di cloruro di sodio, opportunamente trattata con acido solforico, ha prodotto gr. 1,580 di solfati di sodio e di potassio misti insieme; quanto dell'uno e dell'altro metallo si trovava nella mescolanza analizzata?

Sappiamo già che: gr. 39 di K producono 74,5 di $KCl = \begin{cases} K = 39 \\ Cl = 35,5 \end{cases}$

e che 78 di K producono 174 gr. di $K_2SO_4 = \begin{cases} K_2 = 78 \\ SO_4 = 96. \end{cases}$

Sappiamo inoltre che:

gr. 23 di sodio (Na) producono gr. 58,5 di $NaCl = \begin{cases} Na = 23 \\ Cl = 35,5 \end{cases}$

e che 46 di sodio (2 Na) producono gr. 142 di $Na_2SO_4 = \begin{cases} Na_2 = 46 \\ SO_4 = 96. \end{cases}$

Siano X e Y i pesi del sodio e del potassio; è evidente che un peso X di sodio trasformato in cloruro peserà $\frac{58,5}{23}$ X, e del pari (poichè ogni 39 p. di potassio dànno 74,5 p. di cloruro potassico) che ad Y gr. di potassio corrisponderanno $\frac{74,5}{39}$ Y di KCl. Per cui potremo stabilire le equazioni:

$$\frac{58,5}{23} X + \frac{74,5}{39} Y = 1,330 \quad e \quad \frac{142}{46} X + \frac{174}{78} Y = 1,580.$$

Risolvendo l'equazione, si ottiene quindi 0,230 di sodio e 0,390 di potassio.

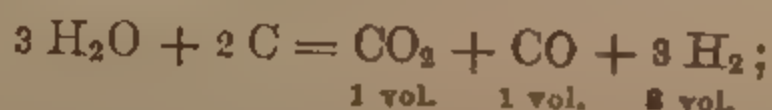
Esercizio 2°. — Facendo traversare del vapore d'acqua sopra il carbone incandescente, si ottiene un misto gassoso di idrogeno, di ossido di carbonio e di anidride carbonica; dato che in 100 vol. di misto gassoso si trovino 20 vol. di anidride carbonica, quale sarà il volume degli altri due gas?

Rappresentando con x il volume dell'idrogeno, e con y quello dell'ossido di carbonio contenuti nei 100 volumi della mescolanza, si potrà stabilire la equazione:

$$x + y + 20 = 100$$

e perciò si avrà: $x = 80 - y$.

La reazione fra il vapore di acqua e il carbonio avviene a temperatura conveniente secondo lo schema seguente:

$$3\,H_2O + 2\,C = \underset{1\ vol.}{CO_2} + \underset{1\ vol.}{CO} + \underset{3\ vol.}{3\,H_2};$$

dalla quale si rileva che il volume dell'ossido di carbonio che si sviluppa è un terzo del volume dell'idrogeno, giacchè la molecola di questi due gas occupa uno stesso volume, e per una molecola di CO si hanno tre molecole di H_2.

Avremo per conseguenza l'altra equazione di $y = \frac{x}{3}$ e sostituendo il valore di y nella prima equazione si trova $x = 60$ e $y = 20$.

Quesiti da risolvere. — *a*) Con una macchina adatta alla preparazione di acque gassose si vogliono preparare 330 chilogr. di acqua satura di CO_2; quanto marmo puro si dovrà scomporre con gli acidi per ottenere il gas CO_2 da saturare 330 chilogr. di acqua a 6 atmosfere di pressione?

b) Quanta anidride carbonica (in peso) si forma bruciando completamente 15 gr. di carbonio puro; e qual volume occupa alla pressione di 756 mm. il gas prodotto?

c) Bruciando in corrente di ossigeno un diamante del peso di gr. 0,0145, e facendo passare l'anidride carbonica, prodottasi attraverso l'acqua di barite quale sarà il peso di carbonato di bario ottenuto?

d) Da 2 chilogr. di zolfo, quanto solfuro di carbonio si può ottenere? e quanto carbonio ci vorrà per produrre kil. 7,790 di solfuro di carbonio?

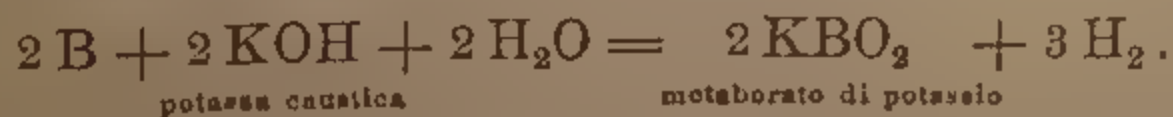
XIV. — Boro. — Alluminio ed elementi affini

174. Boro. $B = 11$. — Il boro è stato scoperto da Gay-Lussac e Thènard (1808). Si ottiene dalla sua anidride, scaldandola al rosso con magnesio in polvere, ovvero facendo passare i vapori di cloruro di boro sul sodio riscaldato. Si ottiene così il ***boro amorfo***, sotto forma di una polvere bruna quasi nera, di dens. = 2,45 infusibile, che scaldata nell'aria brucia producendo anidride borica, e si ossida con acido nitrico.

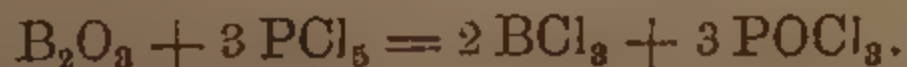
Riducendo invece l'anidride borica con alluminio si ottengono dei cristalli di boro, ai quali si è dato il nome di ***boro adamantino*** a cagione della sua grande durezza e rifrangibilità, che lo fanno somigliare al diamante. In questo stato però il boro non è mai completamente puro ma contiene sempre un poco di alluminio e di carbonio. Il boro adamantino ha la densità = 2,68; è molto più resistente della varietà amorfa a tutti gli agenti che sono capaci di attaccare quella; e i rapporti che intercedono fra questi due stati allotropici sono della stessa natura di quelli che esistono fra carbonio adamantino e carbonio amorfo.

Il boro amorfo è uno degli elementi che si combinano direttamente con l'azoto, col quale forma *azoturo di boro* della composizione $B \equiv N$; si combina inoltre al fluoro, e col cloro col fenomeno luminoso. Se si scalda l'anidride borica con grande eccesso di polvere di magnesio si ottiene il *boruro di magnesio* Mg_3B_2, che trattato con acido cloridrico svolge un gas di odore sgradevolissimo, che è ***idrogeno borato*** (BH_3); questo brucia con fiamma verde e non fu ancora ottenuto allo stato di purezza.

Cogli alcali caustici (soda e potassa) il boro amorfo dà luogo alla formazione di metaborati alcalini ed a svolgimento di idrogeno:

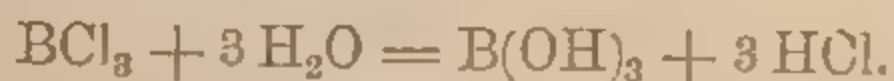
$$2\,B + \underset{\text{potassa caustica}}{2\,KOH} + 2\,H_2O = \underset{\text{metaborato di potassio}}{2\,KBO_2} + 3\,H_2.$$

175. Composti del boro cogli alogeni. — Il boro amorfo scaldato al calor rosso arde nel cloro, e il composto che si forma è il ***cloruro di boro*** BCl_3.

Si ottiene anche per azione del pentacloruro di fosforo sull'anidride borica:

$$B_2O_3 + 3\,PCl_5 = 2\,BCl_3 + 3\,POCl_3.$$

Si prepara altresì dirigendo una corrente di cloro sopra una mescolanza fortemente riscaldata di anidride borica e carbone. La reazione avviene secondo che è espresso dalla equazione:

$$B_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 = 3\,CO + 2\,BCl_3.$$

Il cloruro di boro è liquido senza colore, che bolle a — 17°. Il suo vapore ha la densità di 58,7 ($H_2 = 1$), donde si rileva il peso molecolare 117,1 e la sua formola BCl_3. L'acqua scompone il cloruro di boro formando un composto che ora studieremo, che è l'acido borico:

$$BCl_3 + 3\,H_2O = B(OH)_3 + 3\,HCl.$$

Il ***fluoruro di boro*** è un gas privo di colore, fumante all'aria, solubilissimo nell'acqua, che si forma scaldando l'anidride borica con una mescolanza di fluoruro di calcio ed acido solforico, secondo l'equazione:

$$B_2O_3 + 3\,CaF_2 + 3\,H_2SO_4 = 2\,BF_3 + 3\,CaSO_4 + 3\,H_2O.$$

La sua formola è BF_3, perciò anche dal modo di comportarsi cogli alogeni si deduce essere il boro un elemento trivalente.

Quando si diluisce una soluzione concentrata di fluoruro di boro, si separa acido borico e resta in soluzione un acido complesso $HF.BF_3 = HF_4B$ detto *acido fluoborico*. Questo non si conosce allo stato libero, ma sono ben noti molti suoi sali (*fluoborati*).

176. **Anidride ed acido borico.** — L'***anidride borica*** ($= B_2O_3$) si ottiene scaldando l'acido borico, cioè togliendogli acqua.

È una massa vetrosa, senza colore, trasparente, con peso specifico = 1,8; volatile solo ad altissima temperatura, per cui serve a scomporre i sali degli acidi più volatili. Dopo lungo tempo che è esposta all'aria, va in polvere e assorbendo acqua diventa acido borico. Malgrado il suo carattere di anidride, il triossido B_2O_3 si comporta anche talora come debole base. Così coll'acido fosforico forma il fosfato di boro BPO_4 assai solubile.

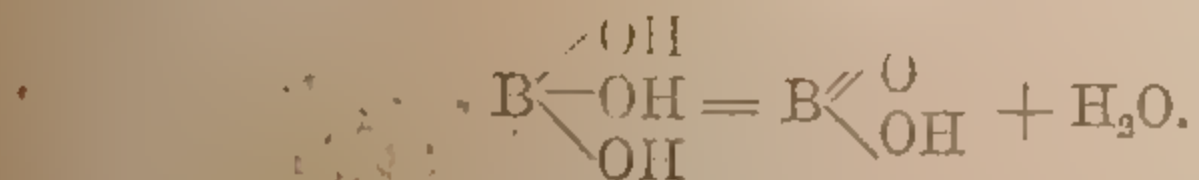
L'***acido borico*** (BO_3H_3) si trova nei prodotti vulcanici, nei vapori dei soffioni della maremma toscana, e si estrae per evaporazione dalle acque dei *lagoni* naturali e artificiali che sono attraversati da questi vapori. Mineralogicamente si chiama *sassolino*.

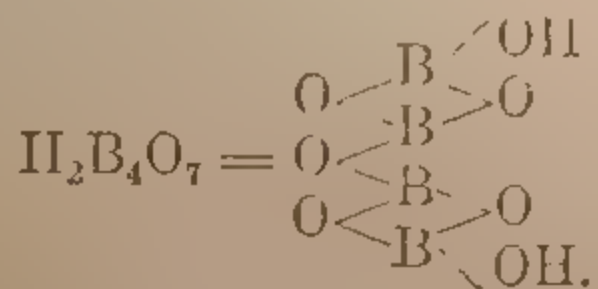
Estrazione dell'acido borico. — In Toscana si trovano in varie località vulcaniche i cosiddetti *soffioni* o *fumarole*, sono grandi getti di vapor d'acqua e d'altre sostanze gassose che escono dal suolo da fori naturali o praticati in esso con trivellazioni, e contengono una discreta quantità di acido borico. Questi getti vengono incanalati e fatti passare in grandi vasche di acqua ove si scioglie l'acido borico; il liquido viene prima lasciato in riposo, e quindi si fa passare per grandi vasche di piombo, riscaldate a 50°-70° dal calore dei soffioni stessi. A questa temperatura l'acqua evapora assai rapidamente e la soluzione si concentra tanto che l'acido borico cristallizza. (Dalle acque madri si ottengono anche sali ammoniacali). L'acido borico grezzo così ottenuto si trasforma in *borace* (borato di sodio) trattandolo con la quantità voluta di carbonato sodico, e si fa cristallizzare. Quando si voglia ottenere l'acido borico puro si decompone il borace con acido cloridrico e si cristallizza l'acido borico ottenuto.

È bianco cristallizzato in lamine perlacee; la sua densità è = 1,48; si scioglie poco nell'acqua fredda (100 parti di H_2O a + 15° sciolgono parti 3,85 di H_3BO_3). La sua soluzione reagisce debolmente acida. La soluzione alcolica arde con fiamma verde.

Facendo bollire le soluzioni, tanto acquosa che alcolica, una parte dell'acido borico si volatilizza, ossia è trasportata dai vapori dell'acqua e dell'alcol.

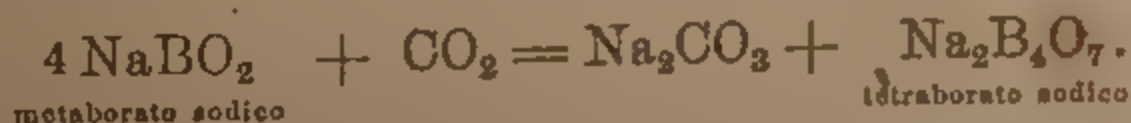
Scaldato a 100° perde una molecola d'acqua e diventa acido metaborico (HBO_2), come può rappresentarsi coll'equazione:

$$B\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} = B\begin{cases}O\\OH\end{cases} + H_2O.$$

A più forte calore (a 160° circa) perde anche altra acqua e diventa acido tetraborico, che ha per formola:

$$H_2B_4O_7 = \begin{matrix} O\langle{}^{B\langle OH}_{B>O} \\ O\langle \\ O\langle{}^{B>O}_{B\langle OH.} \end{matrix}$$

L'acido borico scaldato lungamente al calore rosso, perde tutto l'idrogeno e quella parte dell'ossigeno che può combinarsi ad esso per formare acqua e diventa ***anidride borica*** $= B_2O_3$:

$$2\,H_3BO_3 = B_2O_3 + 3\,H_2O.$$

L'acido ortoborico $B(OH)_3$ non dà sali stabili. Si conoscono però *borati* di molti metalli, e questi sono sali dell'acido tetraborico ($H_2B_4O_7$); e alcuni borati derivati dall'acido metaborico, instabili, e che solo per azione dell'acido carbonico dell'aria diventano tetraborati:

$$\underset{\text{metaborato sodico}}{4\,NaBO_2} + CO_2 = Na_2CO_3 + \underset{\text{tetraborato sodico}}{Na_2B_4O_7}.$$

I borati alcalini sono solubili. Il ***tetraborato di sodio***$= Na_2B_4O_7 . 10\,H_2O$ è sale conosciutissimo col nome di ***borace***, che si prepara con l'acido borico facendolo bollire con carbonato sodico e poi facendo cristallizzare il sale formatosi: $4\,H_3BO_3 + Na_2CO_3 = Na_2B_4O_7 + 6\,H_2O + CO_2$.

Il borace è solubile nell'acqua, e cristallizza dalla sua soluzione in due modi, secondo che la soluzione è concentrata o diluita, in prismi cioè o in ottaedri. Al calor rosso si disidrata convertendosi in una massa bianca opaca, che fusa perde tutta l'acqua di cristallizzazione e fornisce il *vetro di borace*, comunemente adoperato dal chimico e dal mineralogista nell'analisi per via secca.

Infatti il vetro di borace scioglie gli ossidi metallici colorandosi variamente a seconda della natura di questi; le piccole masse di borace che si fanno aderire all'estremità di un filo di platino e si espongono alla fiamma Bunsen per tali prove, diconsi *perle*.

Usi e produzione. — Il borace è impiegato per molti usi: nella saldatura dei metalli ad elevata temperatura usasi per mantenere tersa la superficie da saldare; serve come fondente, entra nella composizione di alcuni vetri e smalti, nella vernice di stoviglie, infine serve in medicina come antisettico.

La produzione del borace in Italia superiore alle 1000 tonn. nel 1893 decadde in seguito, ed ha subito molte oscillazioni. Costava circa L. 50 al q.le se raffinato e L. 75-80 **se chimicamente puro. Nel 1904 si esportarono** dall'Italia 7381 q.li di acido borico greggio e q.li 2200 di raffinato, mentre si importarono 420 q.li di acido borico raffinato. Nel 1915 si produssero 21.970 q.li di acido borico greggio e 12.768 q.li di raffinato; se ne esportarono 3674 q.li greggio e 11.851 raffinato. L'importazione fu di quasi nulla (4 q.li). Nel 1917 se ne produssero q.li 23.350.

L'acido borico greggio valeva nel 1917 L. 130 al q.le; raffinato più del doppio.

—

177. Alluminio. Al = 27,1. — Abbonda in natura allo stato di silicato (*caolino*, *argilla*, *feldspati*, *miche* ecc.); si trova anche come ossido (*corindone*, *smeriglio* e *rubino*) e come fluoruro insieme al sodio nella *criolite*.

Si otteneva in addietro scomponendo a forte calore il cloruro doppio di sodio e di alluminio con sodio metallico. Oggi si ottiene invece decomponendo il suo ossido colla corrente elettrica.

Usi e produzione. — Secondo il processo dovuto ad Heroult, si riscalda nel forno elettrico una miscela di ossido di alluminio (o di *bauxite* che è idrato

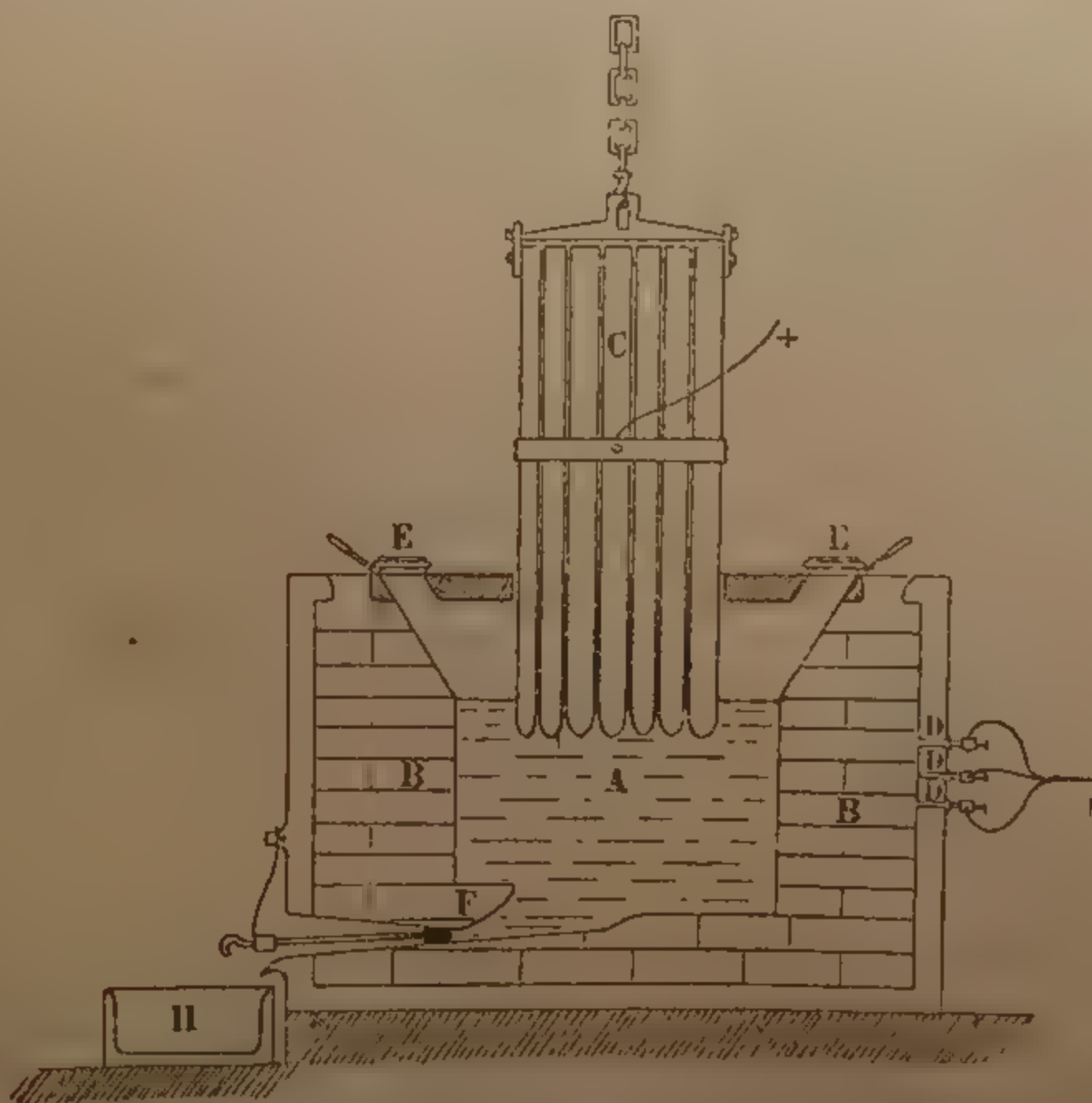



Fig. 145.

alluminico $Al_2O_3 . 2\,H_2O$) con alquanta *criolite* che serve da fondente. La corrente produce la fusione della massa A, e nello stesso tempo determina la elettrolisi. L'operazione compiesi in grandi forni elettrici (fig. 145) la cui superficie interna, formata da mattonelle di carbone B, funziona da *catodo* (polo negativo); mentre

si fa servire da *anodo* (polo positivo) un fascio di cilindri di carbone C immersi nella massa. Ogni tanto si estrae per F il metallo fuso e si fa arrivare per le aperture E E nuovo materiale; la temperatura non deve salire molto al di sopra del punto di fusione della criolite. Con l'uso di tale processo, l'alluminio, che era un metallo altra volta carissimo, è sceso nel 1900 al prezzo di circa 2 lire al Kg., per oscillare poi come appare dalle seguenti cifre: nel 1905 L. 3,70; nel 1911 L. 1,60; nel 1916 L. 5; ora è a prezzo molto più alto.

Molte speranze che si erano fondate sull'alluminio, che era detto in addietro il *metallo dell'avvenire* sono oggi sfumate. Perchè questo metallo resiste poco alla trazione, è difficilissimo a saldare, riempie gli incavi delle lime (*raspe*) e le rende inservibili, e infine bastano tracce di impurità (sodio) per renderlo attaccabile anche dall'acqua; mentre le soluzioni alcaline e lo stesso sapone lo attaccano facilmente. È invece molto resistente all'acido nitrico e ai vapori nitrosi.

Tuttavia l'impiego dell'alluminio va ogni giorno crescendo nella metallurgia per la produzione dei pezzi di macchine leggiere, in cui non occorre speciale resistenza, per evitare la formazione di bolle d'aria nella ghisa e nell'acciaio, per l'industria elettrica in cui può in parte sostituire il rame, e per gli utensili da cucina, perchè la qualità che oggi si ottiene è molto più pura e resistente di quella prodotta in addietro. La produzione mondiale da 3400 tonn. nel 1897 è salita nel 1908 a 19,800 tonnellate.

In Italia la fabbrica di Bussi (Aquila) ne produsse nel 1911 col processo elettrolitrico 798 tonn. e nel 1917 tonn. 1740. Nello stesso anno se ne importarono tonn. 3896, mentre potremmo produrre tutto il metallo occorrente essendo abbondante la materia prima.

Una utilissima applicazione dell'alluminio si è fatta per la saldatura autogena del ferro e per ottenere i metalli dai loro ossidi, privi di carbone e di ogni altra impurità (***Processo Goldschmidt***). L'alluminio riduce con grande sviluppo di calore molti ossidi metallici, ad esempio quello di ferro. Mescolando alluminio e ossido ferrico [1] e facendo opportunamente iniziare la reazione, questa prosegue poi spontaneamente e con tanto sviluppo di calore da ottenere il ferro liquido molto al di sopra del suo punto di fusione. Il metallo così fuso penetra fra le due parti di acciaio o di ferro da saldare, e la saldatura avviene ottimamente senza intervento di leghe metalliche meno resistenti, e perciò riesce solidissima.

Si sono così potuti saldare grossi pezzi di macchine, eliche di bastimenti ecc. senza smontarli, con grande economia.

L'alluminio ha colore bianco-azzurrognolo; è duttile e malleabile; fonde a 700° circa: la sua densità è = 2,6. All'aria, se non si eleva la temperatura, non si ossida; scaldato nell'ossigeno brucia; gli acidi e gli alcali lo disciolgono con svolgimento di idrogeno.

Unendosi cogli altri metalli forma delle leghe, tra le quali è da citarsi il *bronzo d'alluminio*, che è rame allegato con quantità variabili da 5 a 12 % di alluminio, e il *magnalio* lega di alluminio e magnesio. Trattando la tornitura di alluminio con soluzione di cloruro mercurico si ottiene l'*amalgama di alluminio*, che decompone l'acqua assai energicamente anche a temperatura ordinaria, tanto che l'alluminio anche debolmente amalgamato all'aria si trasforma rapidamente in idrato d'alluminio.

---

[1] Questa miscela in conveniente rapporto è nota in commercio sotto il nome di *termite* a cagione del grande calore che svolgesi dalla reazione. Tale fatto è dovuto all'elevato calore di formazione dell'ossido alluminico, che è = 300 Cal. mentre la formazione dell'ossido ferrico si compie con minor svolgimento di calore (196 Cal.); talchè $2\ Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2\ Fe + 104$ Cal.

178. Composti di alluminio. - ***Ossido alluminico*** - Al_2O_3. — In natura si trova cristallizzato, spesso colorito variamente da alcune impurità, e forma il *rubino*, se rosso; lo *zaffiro* se azzurro; ecc. Si ottiene anche artificialmente, calcinando l'idrato alluminico, ed allora è bianco od amorfo, insolubile negli acidi e sempre difficilmente fusibile. Fondendo col forno elettrico l'idrato d'alluminio con piccole quantità di allume di cromo o di ossido di cobalto si ottengono i rubini e gli zaffiri artificiali.

Idrato alluminico $= Al(OH)_3$. — Si ottiene precipitando con un idrato alcalino una soluzione di un sale qualunque di alluminio; ha aspetto gelatinoso, è solubile negli acidi ed anche negli alcali liberi, con i quali (come con gli ossidi di calcio e di altri metalli) si unisce per formare ***alluminati*** ($M^{\cdot}AlO_2$), composti di costituzione simile ai metaborati, alcuni dei quali esistono anche in natura (es. gli *spinelli* $= M^{\cdot\cdot}(AlO.O)_2$). Dicemmo già che l'alluminio è anche attaccato direttamente dagli idrati alcalini: anche in tal caso formansi ***alluminati*** mentre si svolge idrogeno; ad es.:

$$2\,Al + 2\,KOH + 2\,H_2O = \underset{\text{alluminato potassico}}{2\,KAlO_2}\ \ 3\,H_2.$$

Con eccesso di base (e per lo più per via secca) si formano anche alluminati del tipo $AlO_3M_3^{\cdot}$. Gli alluminati si possono ottenere precipitati dalle loro soluzioni aggiungendovi alcol concentrato; sono tutti assai instabili e l'acido carbonico stesso dell'atmosfera li decompone, formando il carbonato della base e liberando l'idrato alluminico in forma di polvere amorfa. L'idrato d'alluminio ha perciò il comportamento di base debole verso gli acidi, con cui forma i sali di alluminio; e di acido debole colle basi colle quali forma gli alluminati.

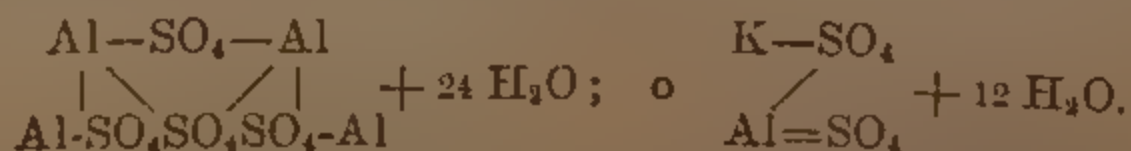
179. Altri composti d'alluminio. - **Cloruro alluminico** $= AlCl_3$. — Si ottiene facendo agire cloro secco sopra un misto di allumina e carbone; è volatile, bolle a 185°; si scioglie nell'acqua con sviluppo di calore, e può cristallizzare con $5\,H_2O$. Con i cloruri alcalini forma sali doppî cristallizzati.

Fluoruro alluminico $= AlF_3$. — Si prepara coll'alluminio e l'acido fluoridrico.

Fluoruro alluminico-sodico $= AlF_3.3\,NaF$. — È la *criolite* naturale; minerale importantissimo perchè serve a preparare l'alluminio e se ne estrae la soda.

Solfato d'alluminio $= Al_2(SO_4)_3$. — Cristallizza con 18 molecole di acqua; costituisce l'*allumogene*. Si ottiene anche trattando l'argilla (silicato d'alluminio) con acido solforico e facendo cristallizzare la soluzione. Si unisce con i solfati alcalini e forma gli *allumi*. Usasi in tintoria come *mordente*.

Solfato alluminico-potassico $= K_2Al_2(SO_4)_4$. — Contiene 24 molecole di acqua di cristallizzazione, e si può rappresentare anche con la formola di struttura:

$$\begin{array}{c} Al-SO_4-Al \\ |\diagdown\quad\diagup| \\ Al\text{-}SO_4SO_4SO_4\text{-}Al \end{array} + 24\,H_2O;\quad o\quad \begin{array}{c} K-SO_4 \\ \diagup \\ Al=SO_4 \end{array} + 12\,H_2O.$$

È l'**allume** ordinario, che cristallizza in cubi se è basico, ossia se contiene un poco di ossido alluminico di più di quello richiesto dalla formola; in ottaedri se è puro. L'allume scaldato perde la propria acqua di cristallizzazione e diviene anidro; dicesi allora *allume usto*. Si ottiene l'allume dall'*allumite* naturale, allume basico rispondente alla composizione $KAl(SO_4)_2.Al(OH)_3$, che si trova in quantità presso Civitavecchia. Si dicono allumi tutti i solfati doppî del tipo:

$$R_2^{\cdot\cdot\cdot}(SO_4)_3\,M_2^{\cdot}SO_4\,.\,24\,H_2O;\quad \text{ovvero}\quad R^{\cdot\cdot\cdot}M^{\cdot}(SO_4)_2\,.\,12\,H_2O.$$

in cui R''' può essere oltre Al; Fe, Cr, Mn, ed M' oltre che K anche Na, Rb, Cs, NH_4 ecc.

Acetato d'alluminio $Al(CH_3.CO_2)_3$. — Si scompone all'ebollizione precipitando idrato d'alluminio; di questa proprietà si trae profitto nell'arte tintoria perchè l'idrato d'alluminio trattiene molte sostanze coloranti, formando combinazioni insolubili (*lacche*), e per impermeabilizzare le stoffe [illegible].

Silicati alluminici. — Esistono in natura molti silicati d'alluminio e di altre basi, come potassio, sodio calcio, ecc. Dal disfacimento dei feldspati si forma il silicato idrato, detto *caolino* (v. pag. [illegible] nota) se è puro, che si considera come metasilicato $= Si_2O_5.[Al(OH)_2]_2$. Questo sale terroso è la materia naturale con cui si prepara la porcellana.

Argille si dicono i silicati di alluminio idrati, impuri per molte sostanze e variamente colorati, che provengono dalla decomposizione di molti silicati complessi e specialmente dei feldspati. L'argilla contiene specialmente composti di ferro che la colorano in bruno, e diviene rossa dopo la cottura, per formazione di ossido ferrico.

Fra i silicati complessi merita di essere ricordato l'*oltremare* distinto pel suo bel colore azzurro, che è un silicato di alluminio e sodio, misto con un solfuro alcalino; in natura forma il *lapislazzuli*. Oggi si fabbrica industrialmente scaldando fuori del contatto dell'aria a circa 900° il caolino, con soda, solfato sodico, zolfo e carbone, ma non se ne conosce con certezza la chimica costituzione; sembra che contenga un polisolfuro alcalino, poichè trattato con acido cloridrico se ne libera zolfo ed idrogeno solforato.

Maioliche e porcellane. — Il caolino si presenta in masse amorfe terrose, farinacee, bianche, contenenti spesso cristallini o detriti di feldspato e quarzo e pagliuzze di mica. Se puro è bianchissimo, infusibile al cannello, attaccabile solo all'acido solforico concentrato e caldo. Per avere un buon caolino adatto ad usi industriali si purifica per mezzo di levigazioni con acqua in cui resta a lungo sospeso.

I *mattoni* e i *laterizi* in genere, non che i più ordinari oggetti in terra cotta, sono formàti con argilla plastica, per lo più contenente anche notevoli quantità di calcare e di composti ferrici.

Gli oggetti di *maiolica* sono formati da caolino impuro per detriti assai fini di feldspato, calcare e quarzo che però colla cottura restano quasi bianchi. Vengono cotti due volte, la prima senza vernice e ne risulta una massa porosa, allappante la lingua, la quale viene poi ricotta ponendovi all'esterno una specie di smalto (vernice a fuoco o *vetrina*) formato da un misto di silicati facilmente fusibili, che rendono la superficie liscia e lucente.

L'argilla forma il più comune *materiale refrattario* (ossia resiste alle più elevate temperature ed agli acidi) sia da sola, sia mista a feldspato e quarzo.

Anche per la fabbricazione degli oggetti di *porcellana*, usasi un misto finissimo ed omogeneo di caolino (65-75 %), feldspato (14-26 %) e quarzo (15-25 %) purificati con ogni cura per levigazione.

La pasta così formata può assumere qualsiasi forma essendo molto plastica, e si cuoce una prima volta a 700°-800°. Dopo di ciò gli oggetti fabbricati si verniciano immergendoli in una poltiglia di feldspato e quarzo sospesi nell'acqua, questa vernice difficilmente fusibile richiede una seconda cottura delle stoviglie a temperatura elevasissima (1600°). Questa si effettua in forni speciali a doppio focolare e gli oggetti non sono esposti direttamente all'azione del fuoco; ma racchiusi in appositi stampi di terra refrattaria detti *gazzette*. Nella seconda cottura la pasta esterna si fonde, ottura i pori della porcellana formando una superficie durissima, lucente e perfettamente bianca. Dopo la cottura gli oggetti devono essere fatti raffreddare con molta lentezza. La porcellana non verniciata è detta *biscuit* ed è specialmente usata per oggetti di ornamento, vasi porosi, ecc.

L'arte ceramica era conósciuta fino da antichi tempi nella Cina e nel Giappone; in Europa le fabbriche più celebri sono quelle di Sèvres, di Meissen, di Monaco, di Fürstemberg, di Berlino e di Doccia (*Ginori*) presso Firenze.

Si riconoscono i composti d'alluminio dal precipitato bianco gelatinoso di idrato, che dànno con ammoniaca. Tale precipitato è

solubile in alcali (soda e potassa) con formazione dei corrispondenti alluminati, che vengono decomposti a caldo del cloruro ammonico, mentre si precipita l'idrato alluminico.

180. **Elementi analoghi all'alluminio.** — Questi elementi che hanno relazione col boro, e coll'alluminio per la valenza e per la costituzione dei composti, sono rari. Di essi accenniamo poco più che il nome, tanto perchè anche da chi fa uno studio elementare della nostra scienza non se ne ignori la esistenza.

Scandio. Sc = 44,1. — Non è stato ancora ottenuto allo stato libero, ma per la proprietà dei suoi composti si ravvicina specialmente al boro. Esiste nella *gadolinite* insieme agli altri metalli che qui rammentiamo. Il suo ossido è = Sc_2O_3. Il nitrato $Sc(NO_3)_3$ ed il cloruro $ScCl_3$, sono sali ben definiti e assai stabili; l'idrato $Sc(OH)_3$ è gelatinoso e insolubile in un eccesso di alcali.

Gallio. Ga = 69,9. — Esiste in certe blende, dove fu ritrovato da Lecocq de Boisbaudran nel 1875. È bianco grigio di aspetto metallico, fonde a 29°,5 ed ha il peso specifico = 6. Sciogliesi facilmente in acido cloridrico, nella potassa ed in ammoniaca; l'acido nitrico lo attacca invece pochissimo. I composti del gallio hanno costituzione analoga a quelli dell'alluminio. L'idrato si scioglie pure negli alcali, il cloruro $GaCl_3$ perde per evaporazione HCl; il suo solfato forma *allumi* coi solfati alcalini. Dalle sue soluzioni acide per acido acetico l'idrogeno solforato precipita il solfuro Ga_2S_3, che è bianco.

Ittrio. Y = 89. — È poco conosciuto allo stato di libertà. Il suo ossido è = Y_2O_3; il suo cloruro è $HCl_3 . 6 H_2O$; cristallizza in grossi prismi. L'ossido entra nella composizione dei filamenti delle lampade Nernst (v. pag. 279).

Indio. In = 114,8 — Esiste nelle blende e si estrae dallo zinco metallico greggio. È stato scoperto nel 1863 mediante l'analisi spettrale. È metallo bianco molle, duttile; ha il peso specifico di 7,42; fonde a 176° e distilla al calor rosso. Si scioglie meglio nell'acido nitrico che negli altri acidi. Le formole dei suoi composti si modellano su quelle dei composti d'alluminio, col quale ha molta somiglianza; così si ha: l'ossido = In_2O_3, il cloruro = $InCl_3$, l'idrato = $In(OH)_3$ ed il solfato = $In_3(SO_4)_3$ capace di formare solfati doppî simili all'allume con i solfati alcalini.

Lantanio. La = 139. — Accompagna il cerio e il didimio quasi sempre. È trivalente; il suo solfato sciogliesi in acqua fredda e precipita per riscaldamento a 50°.

Itterbio. Yb = 172. — Si trova nella *erbina* o *terra erbia* formata principalmente dal suo ossido Yb_2O_3, misto a ossidi di altri metalli rari. Recentemente (1909) Auer avrebbe trovato che l'itterbio è formato da due elementi a cui dette il nome di *cassiopeio* e *aldebaranio*.

Molti di questi metalli si riconoscono per le righe caratteristiche dei loro spettri (v. tavola colorata degli spettri ad *Analisi spettroscopica*).

Tallio. — Tl = 204,0. — Esiste spesso nelle piriti ed è stato isolato dalla fuliggine che si depone sulle pareti fredde dei forni ove si torrefanno le piriti per la preparazione dell'acido solforico. In piccolissima quantità trovasi anche in alcuni sali di Stassfurt (carnallite e silvina). Somiglia pel suo aspetto al piombo ma è più molle; ha il peso specifico di 11,8; fonde a 290° e si volatilizza al calor rosso. Alcuni suoi composti si adoperano per ottenere vetri molto rifrangenti.

Forma sali talliosi (per es. cloruro tallioso Tl_2Cl_2), e tallici (per es. cloruro tallico $TlCl_3$). Tutti sono velenosi, e si riconoscono pel calore verde che comunicano alla fiamma in cui volatilizzano.

I composti talliosi presentano qualche somiglianza con quelli dei metalli alcalini, avendo l'idrato e il carbonato solubili e con forte reazione alcalina; però i composti alogenati sono pressochè insolubili.

Nei composti tallici il tallio è trivalente; e in questi l'elemento mostra analogia con gli altri di questo gruppo, analogia che però non è perfetta. Il solfato tallico $Tl_2(SO_4)_3$ si unisce coi solfati alcalini per formare allumi, che cristallizzano con 8 (anzichè 24) molecole di acqua; ma possono anche ottenersi cristalli misti di allume ordinario e allume di tallio, della composizione e della forma ordinaria (isodimorfismo).

181. ***Riepilogo del gruppo.*** — Gli elementi [illegible] mostrano fra loro analogie forse meno evidenti di quelle [illegible] gruppi precedenti. Nondimeno la valenza resta sempre costante [illegible] e il tipo dell'unico composto ossigenato è $R_2'''O_3$, quello [illegible] $R'''Cl_3$ e quello dell'idrato $R'''(OH)_3$. Solo il tallio può comportarsi anche come monovalente nei composti talliosi. Questa tendenza dell'elemento a peso atomico più elevato a scostarsi dalle leggi della valenza degli altri elementi del gruppo, avremo occasione di riscontrarla altre volte. Siccome poi abbiamo già visto che quando un elemento forma diversi composti coll'ossigeno, gli inferiori sono di natura basica, mentre gli ossidi superiori hanno carattere di anidride (cfr. i composti ossigenati del Sb e Bi), è naturale che l'idrato tallioso sia una base più energica degli idrossidi del tipo $R'''(OH)_3$, che formano degli altri elementi.

Esercizi e problemi. — *Quesiti da risolvere.* — *a*) Quanto acido borico occorre per preparare 1 Kg. di borace?

b) Quanto vetro di borace può ottenersi da 500 gr. di cristalli di borace?

c) Quanto idrogeno svolgono 20 grammi di alluminio trattati con soda caustica, e quanto allumininato sodico si forma?

d) Quanto solfato di potassio si può ottenere da 100 gr. di allume usto, e quanto da eguale peso di cristalli di allume?

e) Quanto alluminio occorre per preparare 20 gr. di criolite artificiale?

f) Quanto solfato d'alluminio può ottenersi da 1 Kg. di caolino (supposto puro) trattato con H_2SO_4 concentrato?

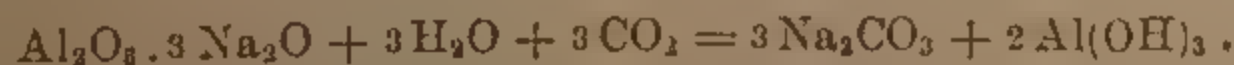
g) Quanto idrato di alluminio si ottiene da 50 gr. di allume, e quanta ammoniaca occorre per la sua preparazione?

h) abbiamo accennato che dalla criolite si può preparare il carbonato di sodio (Na_2CO_3). Quanto carbonato di sodio si potrà ottenere da 100 Kg. di criolite (supposta purissima). Le reazioni che si compiono sono le seguenti:

1° si arroventa la criolite con calce:

$$2(AlF_3 . 3\,NaF) + 6\,CaO = 6CaF_2 + \underset{\text{alluminato di sodio}}{Al_2O_3 . 3\,Na_2O} \text{ (solubile)};$$

2° si fa passare una corrente CO_2 nella soluzione dell'alluminato:

$$Al_2O_3 . 3\,Na_2O + 3\,H_2O + 3\,CO_2 = 3\,Na_2CO_3 + 2\,Al(OH)_3 .$$

i) Quanto caolino si otterrà da 1 Kg. di feldspato, sapendo che la sua formazione avviene secondo il seguente schema?:

$$\underset{\text{feldspato}}{2\,Si_3O_8AlK} + 3\,H_2O = \underset{\text{caolino}}{H_4Al_2Si_2O_9} + \underset{\text{silicato potassico}}{H_2K_2SiO_4} + 3\,SiO_2 .$$

XV. — La classificazione degli elementi
Nozioni di elettrochimica

182. **Nozioni sulla classificazione degli elementi.** — Nella maggior parte delle opere elementari, come in molti trattati completi, lo studio degli elementi chimici è condotto in modo da esaminare primieramente i metalloidi eppoi i metalli; e si cerca di riunire tanto gli uni quanto gli altri in gruppi o famiglie, tenendo conto del maggior numero di analogie che presentano, e seguendo in modo particolare il criterio della valenza. L'aggruppamento in famiglie può variare a misura che certi elementi sono meglio conosciuti; per conseguenza alcuni elementi poco noti si vedono comparire ora in una, ora in altra famiglia.

Ecco, per esempio, come l'Ostwald raggruppa gli elementi chimici allo scopo di facilitarne lo studio:

A) *Metalloidi o elementi elettro-negativi.*

A. Idrogeno ed alogeni	H - F - Cl - Br - I
B. Gruppo dell'ossigeno	O - S - Se - Te
C. » dell'azoto	N - P - As -
D. » del carbonio	C - Si - B -
E. » dell'argo	He - Ne - Ar - Kr - X -

B) *Metalli o elementi elettro-positivi.*

F. Metalli alcalini	K - Na - Li - Rb - Cs -
G. » alcalino terrosi	Mg. - Be - Ca - Ba - Sr
H. » terrosi	Al - Sc - In - Ga - Y - Tl ecc.
I. Gruppo del ferro	Fe - Co - Ni - Mn - Cr - Mo - Ur - Zn - Cd -
K. » » rame	Cu - Hg - Pb - Ag
L. Altri metalli	Sb - Bi - Sn - Ti - Ge - Zr - Th - Pt - Ru - Pd ecc.

Fino dal principio del secolo XIX Döbereiner ed altri chimici avevano notato che il peso atomico di ogni elemento ha stretti rapporti aritmetici coi pesi atomici degli elementi più somiglianti ad esso. Per es. il sodio ha un peso atomico, che è la media aritmetica di quelli del litio e del potassio $\left(\frac{7+39}{2}=23\right)$. Ora litio, sodio, e potassio sono tre metalli alcalini che presentano proprietà fisiche e chimiche, che stanno tra loro in certa dipendenza con la rispettiva grandezza del peso atomico. Così il bromo ha un peso atomico, che è circa la media aritmetica di quelli del cloro e iodio, lo stronzio ha la stessa relazione col calcio e col bario, ecc.

Vennero così formate le *triadi* di elementi tra loro somiglianti, e che mantenevano quasi costante la differenza di peso atomico. Più dipoi Chancurtois notava che scrivendo gli elementi per ordine del peso atomico, dopo i primi 7 elementi ne venivano altri 7, che ripetevano proprietà somiglianti. Attribuendo a questa osservazione il carattere di norma costante egli la chiamò « legge delle ottave ». Fu questo il primo germe, da cui si maturò la classificazione ormai generalmente adottata col nome di ***sistema periodico.***

183. **Classificazione periodica degli elementi.** — Nella classificazione degli elementi chimici, che dobbiamo al chimico russo Mendelejeff, gli elementi stessi sono sistematicamente ordinati in modo da soddisfare alla intima correlazione che passa tra le loro proprietà e la grandezza dei loro rispettivi pesi atomici.

Il concetto da cui partì il Mendelejeff, e che fu poi completato da Lotario Meyer, per procedere ad una razionale classificazione degli elementi, è semplicissimo.

Si scrivano gli elementi chimici per ordine complessivo del loro peso atomico; vale a dire cominciando da quelli che hanno il peso atomico più basso, per procedere di mano in mano verso quelli che lo hanno più elevato, vedremo che l'ordine degli elementi non è casuale; ma che a regolari intervalli si trovano gli elementi che più si rassomigliano e che le loro proprietà e quelle dei loro composti variano in modo regolare e periodico col variare del peso atomico, vale a dire *sono funzioni periodiche dei pesi atomici.* [1]

Infatti scriviamo qui sotto i primi 14 elementi chimici (dopo l'idrogeno) coll'ordine anzidetto, scrivendovi sotto il rispettivo peso atomico approssimato:

1° periodo	Li	Be	B	C	N	O	F
	7	9	11	12	14	16	19.
2° »	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	23	24	27	28	31	32	35,5.

Vediamo intanto che, trascurando l'idrogeno, ed i *gas inerti* di cui parleremo a parte, si ha un primo ***periodo*** di 7 elementi differenti l'uno dall'altro; in cui si procede gradatamente da un metallo come il litio, che rassomiglia assai al sodio e al potassio, verso il fluoro che è invece un metalloide tipico, passando per elementi come il boro, che partecipano dei caratteri degli uni e degli altri.

Il secondo *periodo* è pure composto di 7 elementi, che rassomigliano ciascuno a quello che occupa lo stesso posto nel periodo precedente. Infatti abbiamo già fatto notare qua e là le grandi analogie

---

(1) In questa definizione è conservato il concetto di *funzione periodica*, che gli allievi hanno già appreso dalla matematica. Notisi l'analogia del concetto di funzione periodica in questa classificazione, con le funzioni trigonometriche $y = \text{sen}\,\omega$ e specialmente $x = \text{tang}\,\omega$, che passa bruscamente da $+\infty$ a $-\infty$ per il passaggio di ω da $\frac{\pi}{2} - \varepsilon$ a $\frac{\pi}{2} + \varepsilon$.

che vi sono tra fluoro e cloro, fra ossigeno e zolfo, fra azoto e fosforo, tra carbonio e silicio, fra boro e alluminio e ben presto vedremo che pari analogie si osservano fra berillio e magnesio, litio e sodio.

Se adesso continuiamo a scrivere gli altri elementi chimici colla stessa regola, vedremo che non sarà più osservata la legge che si manifesta nei due primi periodi; ma avremo però dei nuovi periodi di elementi con formazione ben determinata:

	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°				1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°
3°	K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56	Co 59	Ni 59	Cu 63	Zn 65	Ga 70	Ge 72	As 75	Se 79	Br 80
4°	Rb 85	Sr 87	Y 89	Zr 91	Nb 94	Mo 96	— 100	Ru 102	Rh 103	Pd 106	Ag 108	Cd 112	In 113	Sn 119	Sb 120	Te 127	I 127

Considerando le proprietà di questi altri 33 elementi chimici che seguono i primi quattordici or ora esaminati, ed ammesso che vi sia un elemento non ancora conosciuto del peso atomico = 100, che dovrebbe trovarsi dopo il molibdeno, si vede che questi elementi formano due periodi (che chiameremo *grandi periodi* per distinguerli dai due primi) di 17 elementi, ciascuno dei quali somiglia perfettamente all'elemento che occupa ugual posto nell'altro periodo.

Anche qui abbiamo già visto le analogie che vi sono fra bromo e iodio, fra selenio e tellurio, fra arsenico ed antimonio; in seguito vedremo che simili analogie si osservano fra tutti gli altri elementi dei due periodi, che occupano lo stesso numero d'ordine.

Esaminando meglio la formazione di questi due periodi di elementi, vediamo che ciascuno di essi può scindersi in due ***serie*** di 7 elementi (che hanno qualche rassomiglianza coi primi due periodi osservati) separate fra di loro da tre elementi (Fe Co Ni) e (Ru Rh Pd), che formano come il termine di passaggio tra le due serie.

184. **Variazioni periodiche della valenza.** — Esaminiamo infatti i composti che gli elementi ora accennati formano coll'idrogeno (o col cloro quando gli elementi non dànno composti stabili coll'idrogeno), tenendo presente quanto dicemmo a suo luogo (§ 63) sul modo di intendere la valenza.

Nei due primi periodi abbiamo i seguenti composti:

		I	II	III	IV	III	II	I
Composti coll'H (o col Cl)	1°	$LiCl$	$BeCl_2$	BH_3	CH_4	NH_3	OH_2	FH
	2°	$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	SiH_4	PH_3	SH_2	ClH

Abbiamo cioè che la valenza in rapporto all'H (ed al cloro) aumenta dal 1° al 4° elemento di ogni periodo, e diminuisce poi fino al 7°.

Se esaminiamo invece i composti contenenti la maggior quantità di ossigeno, *capaci di formare sali*, [1] si ha:

		I	II	III	IV	V	VI	VII
Ossidi superiori capaci di dar sali	1°	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	—	—
	2°	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7

---

[1] Dobbiamo perciò escludere i *perossidi* che si riconoscono dai caratteri indicati per l'acqua ossigenata, perossido di bario, anidride persolforica, ecc. (Vedi anche *Perossidi* a proposito dei composti del bario.)

si vede cioè che la potenzialità a legarsi con l'ossigeno aumenta gradatamente dal 1º al 7º elemento d'ogni periodo; e questo conferma ciò che già dicemmo (v. pag. 112), che la valenza non è una proprietà assoluta di ciascun elemento, ma è relativa alle diverse serie di composti che un elemento può formare con altri.

Se prendiamo ora a considerare come varia la valenza in rapporto all'idrogeno ed all'ossigeno nei due grandi periodi di 17 elementi, vedremo che nei primi 7 termini si ha quasi la ripetizione delle variazioni osservate nei 2 piccoli periodi; variazioni che poi si ripetono di nuovo negli ultimi 7, tanto che possiamo, come già dicemmo, considerare i grandi periodi come formati ciascuno da due serie di 7 elementi, separati da 3 elementi che costituiscono i termini di passaggio da una serie all'altra:

Composti coll'H e col Cl:

1ª serie — 2ª serie

KCl $CaCl_2$ $ScCl_3$ $TiCl_4$ VCl_3 $CrCl_2$ Mn- | $FeCl_3$ $CoCl_3$ $NiCl_3$ | $CuCl$ $ZnCl_2$ $GaCl_3$ $GeCl_4$ AsH_3 SeH_2 BrH

Ossidi superiori capaci di dar sali:

1ª serie — 2ª serie

K_2O CaO Sc_2O_3 TiO_2 V_2O_5 CrO_3 Mn_2O_7 | FeO_3 CoO_2 Ni_2O_3 | Cu_2O ZnO Ga_2O_3 GeO_2 As_2O_5 SeO_3 Br_2O_7

Talchè considerando anche i due primi piccoli periodi come corrispondenti alle serie dei grandi periodi si possono classificare gli elementi in **7 gruppi** formati ciascuno col 1º, 2º, 3º .... 7º elemento di ogni piccolo periodo e di ogni serie, costituendo poi un 8º **gruppo** cogli elementi che nei grandi periodi formano il termine di passaggio da una serie all'altra (v. tav. a pag. 294). I gas inerti vengono a costituire i termini di passaggio tra gli alogeni, che chiudono ogni periodo. e i metalli alcalini che cominciano il seguente; e si raccolgono in un gruppo che riceve il N.º 0 per essere in armonia colla sua valenza, e si pone prima del 1º gruppo formato dagli elementi monovalenti.

Si noti che non potrebbero i due piccoli periodi considerarsi come le due serie di un unico grande periodo, poichè ogni periodo comincia con un metallo alcalino e termina con un alogeno; cosa che avviene tanto nei piccoli, come nei grandi periodi.

Gli altri elementi chimici finora non ricordati e che hanno un peso atomico più elevato, debbono considerarsi come termini di *grandi periodi* (5º, 6º e 7º) simili ai precedenti; periodi di cui finora però non son noti tutti i termini, come appare dallo specchio sottoposto:

4º	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te I
5º	Cs 133	Ba 137	La 139	Ce 140	Pr 141	Nd 144	Sa 150	—	—	—	—	—	Tb 159	Er 166	—	— —
6º	—	—	Yb(?) 173	—	Ta 183	W 184	—	Os 191	Ir 193	Pt 195	Au 197	Hg 200	Tl 204	Pb 207	Bi 208	
7º	—	Rd 225	—	Th 232	—	Ur 238	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

CLASSIFICAZIONE DEGLI ELEMENTI CHIMICI

SECONDO IL SISTEMA PERIODICO DI MENDELEJEFF

		GRUPPO								
		0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Composti coll'H (o con Cl)			RX	RX_2	RX_3	RX_4	RX_3	RX_2	RX	
Ossidi superiori capaci di formar sali			R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	
Periodo	Serie									
1°	1ª								H=1	
	2ª	He=4	Li=7,0	Be=9,1	Bo=11,0	C=12,00	N=14,01	O=16,00	Fl=19,0	
2°	3ª	Ne=20	Na 23,00	Mg=24,3	Al=27,1	Si=28,3	P=31 0	S=32 07	Cl=3[illegible],[illegible]	
3°	4ª	Ar=39,9	K=39,10	Ca 40,09	Sc=44,1	Ti 48,1	V=51,2	Cr 52 0	Mn=54 [illegible]	[illegible]
	5ª		Cu=63,6	Zn=65,4	Ga=70	Ge=72,5	As=75	Se=79	Br=80	
4°	6ª	Kr=83,0	Rb=85,45	Sr=87,0	Y=88,7	Zr=91,5	Nb=93,1	Mo 96,0	[illegible] 100	[illegible]
	7ª		Ag=108	Cd=112	In=115	Sn=119	Sb=1[illegible]	Te=127	J=1[illegible]	
5°	8ª	X=130,2	Cs=132,8	Ba 137,4	La=139	Ce=140,2	Nd 144,3	—	Sa 150,4	—
	9ª					Er=167,7				
6°	10ª		—	—	Yb=173,5	—	Ta 181,5	W 184	—	[illegible]
	11ª		Au=197,2	Hg 200,0	Tl=204	Pb=207,2	Bi=208	Pol 21[illegible]		
7° (?)	12ª	Nt (Em Ra) =222 (?)		Ra=226	MesTh II =228,4	Th 232,4	UrX₂=[illegible]	U 238,2		

CLASSIFICAZIONE DEGLI ELEMENTI CHIMICI

SECONDO IL SISTEMA PERIODICO DI MENDELEJEFF

		GRUPPO								
		0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Composti coll H (o con Cl)			RX	RX_2	RX_3	RX_4	RX_3	RX_2	RX	—
Ossidi superiori capaci di formar sali			R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	
Periodo	Serie									
1°	1ª								H 1	
	2ª	He = 4	Li=7,0	Be -9,1	Bo -11,0	C=12,00	N=14,01	O 16 00	Fl 1[illegible],0	
2°	3ª	Ne = 20	Na—23,00	Mg -24,3	Al—27,1	Si=28,3	P=31 0	S 32 07	Cl -[illegible] 46	
3°	4ª	Ar=39,9	K=39,10	Ca=40,09	Sc=44,1	Ti=48,1	V- 51,2	Cr -52 0	Mn -54 [illegible]	Fe [illegible]
	5ª		Cu=63,6	Zn -65,4	Ga=70	Ge -72,5	As—75	Se 79	Br [illegible]	
4°	6ª	Kr 83,0	Rb=85,45	Sr=87,6	Y=88,7	Zr=91,5	Nb=93,1	Mo 96,0	=1[illegible]	Ru [illegible]
	7ª		Ag—108	Cd=112	In=115	Sn=119	Sb=12[illegible]	Te 127	J 12[illegible]	
5°	8ª	X = 130,2	Cs=132,8	Ba—137,4	La—139	Ce=140,2	Nd—144 3	—	[illegible]	—
	9ª					Er -167,7				
6°	10ª		—	—	Yb=173,5	—	Ta -181,5	W—184	—	Os [illegible] Ir=193 1 Pt—195 2
	11ª		Au—197,2	Hg—200,6	Tl 204	Pb=207,2	Bi -208	Po [illegible]	—	
7°(?)	12ª	Nt (Em Ra) 222 (?)		Ra- 226	MesThII =228,4	Th 232,4	UrX_2=234 5	U [illegible]38 2		

185. Variazioni delle proprietà fisiche. — Anche le proprietà fisiche degli elementi variano uniformemente e periodicamente col crescere del peso atomico. Serva di esempio il peso specifico degli elementi allo stato solido, che in ogni periodo (piccolo o grande) va da un minimo ad un massimo, per ridiscendere poi fino all'ultimo elemento:

Elementi	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Peso specifico (allo stato solido)	0,97	1,7	2,6	2,5	2,0	1,9	1,3.

Elementi	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Peso specifico.	0,87	1,6	3,3	4,9	5,5	6,8	7,2	7,9	8,5	8,9	8,8	7,2	5,9	5,5	5,6	4,6	3.2

Meglio ancora si vedono le regolari variazioni di tutte le proprietà fisiche degli elementi nella rappresentazione grafica ideata da L. Meyer, v. figura 146. Segnando sull'asse delle ascisse i *pesi atomici* e sull'asse delle ordinate i *volumi atomici* (v. § 62, pag. 110), si può determinare il posto spettante ad ogni elemento chimico. Si vede così che i volumi atomici hanno un andamento regolare e in conformità colla classificazione di Mendelejeff.

Ogni metallo alcalino con cui si inizia un periodo, ha il massimo volume atomico del gruppo. Il valore discende a un minimo verso la metà del gruppo, per crescere di nuovo in fine. È caratteristico il fatto, che a grande volume atomico corrisponde un carattere chimico ben spiccato (metallico o metalloidico) dell'elemento; a piccolo volume atomico corrispondono elementi, che si comportano tanto da metalli come da metalloidi.

Onde si vede che questa classificazione niente ha di artificiale o di causale; ma si basa sopra l'esatta interpretazione di tutti i fatti finora conosciuti.

186. Previsione di nuovi elementi. — Quando si osservi il quadro a pag. 294, che contiene tutti gli elementi chimici raggruppati secondo il sistema periodico, si può osservare come sia anche prevedibile il numero di elementi chimici, che ancora non si conoscono. Infatti ogni nuovo elemento chimico, scoperto dal 1870 ad oggi ha trovato posto in questa tavola, ed ha corrisposto meravigliosamente alle proprietà, che in base a quanto abbiamo detto si potevano per esso prevedere.

Serva d'esempio quanto aveva previsto Mendelejeff per l'elemento, ignoto al suo tempo, e che chiamò *ekasilicio* (per la sua corrispondenza col silicio) scoperto 13 anni dopo da Winkler, che lo chiamò *germanio* (simbolo = Ge).

1°. « Il peso atomico deve essere circa la media di quello dei 4 elementi equidistanti da esso Si, Sn, Zn, Se $= \frac{28,4 + 119 + 65,4 + 79,2}{4} = 79,9$ ».

— Peso atomico del germanio = 72,5.

2°. « Il peso specifico dedotto da simili analogie deve essere circa 5,5 ».

— Peso specifico del germanio a 28° è = 5,47.

3°. « Le proprietà acide del composto ossigenato EsO_2 (Es = Ekasilicio) debbono essere più energiche di quelle di SnO_2 ».

Fu confermato dal comportamento del composto GeO_2 cui mancano affatto le proprietà basiche, che esistono, per quanto debolissime, in SnO_2.

4°. « Poichè gli ossidi di indio e arsenico sono facilmente riducibili, lo stesso deve verificarsi di EsO_2 ».

Fig. 116. — **La classificazione periodica degli elementi secondo Lotar Meyer.**

Le ordinate rappresentano i volumi atomici, le ascisse i pesi atomici.

Fig. 116. — **La classificazione periodica degli elementi secondo Lotar Meyer.**

Le ordinate rappresentano i volumi atomici, le ascisse i pesi atomici

Il composto GeO_2 si riduce facilmente a [illegible]

5°. « A causa della sua analogia con SnS_2 anche EsS_2 [illegible] sciogliera [illegible] ammonico ».

— GeS_2 sciogliesi facilmente in solfuro ammonico. (V. pag. [illegible]

Tali meravigliose previsioni insieme a [illegible] ad esempio per l'indio, lo scandio, il gallio ecc. [illegible] scienza dalla geniale concezione del Mendelejeff.

Avvertasi poi che dividendo il quadro che sta a pag. 291 con una diagonale, che dal boro (ossia dalla parte superiore del III gruppo) scenda all'uranio (alla parte inferiore del VI gruppo), si vedrà che da una parte della linea restano tutti quegli elementi che hanno in prevalenza funzioni di metallo, mentre dall'altra rimangono quelli in cui prevalgono le qualità metalloidiche. Si vede inoltre come si passi gradatamente dai metalli ai metalloidi; poichè tutti i metalli tipici (alcalini) trovansi nel primo gruppo e tutti i metalloidi tipici (alogeni) nel 7°, mentre gli elementi più vicini alla diagonale formano coll'ossigeno composti con carattere di anidridi acide, ed anche ossidi con carattere basico. Si vede inoltre come col crescere del peso atomico tendono anche in elementi similari di uno stesso gruppo a prevalere le qualità metalliche; così ad es. N e P sono metalloidi, mentre As e Sb partecipano anche di proprietà metalliche ed il Bi è un vero metallo.

Talchè mentre nel 1° e nel 2° periodo, di 7 elementi 2 soli sono metalli, nel 4° di 17 elementi 4 soli sono veri metalloidi.

In conclusione gli elementi seguono una doppia funzione periodica, a causa della quale si possono classificare in 9 gruppi, sette dei quali possono esser divisi in due sotto-gruppi, se si separano i termini delle *prime serie* da quelli nelle *seconde serie*. Nell' VIII gruppo si trovano compresi elementi con proprietà speciali che studieremo meglio in seguito; finalmente i gas inerti, compresi nel gruppo 0, stabiliscono un passaggio tra il gruppo VIII e il gruppo I.

A misura che la chimica è andata progredendo, la classificazione naturale degli elementi ha molto progredito: ed attualmente il sistema periodico di Mendelejeff, sebbene non possa dirsi perfetto, è da ritenersi come il migliore di tutti, perchè ha fondamento nella esperienza e serve a stabilire il maggior numero di raffronti tra gli elementi e le loro combinazioni chimiche.

187. Eccezioni alla legge di periodicità - Numeri atomici. — I limiti di un trattato elementare non concedono di estendersi sulle obbiezioni mosse al sistema periodico. Osserveremo qui solo che il rame dovrebbe per la sua posizione essere solo monovalente, mentre poi funziona anche da bivalente; anzi i più comuni composti del rame sono quelli in cui l'elemento si comporta da bivalente. Si può infine avvertire che l'ordine con cui abbiamo posto gli elementi chimici in questa classificazione differisce talora dall'ordine numerico del peso atomico, per pochi elementi (es.: argo, tellurio, e cobalto).

Se le variazioni delle proprietà degli elementi variano con una certa regolarità coi pesi atomici pur tuttavia non solo non esiste alcuna relazione matematica definita fra queste proprietà ed il peso atomico, ma in alcuni casi i valori dei pesi atomici — determinati con sicurezza — non si possono disporre nello stesso ordine dei valori di quelle.

Ora furono ottenuti da Moseley (1914) partendo da altre considerazioni pei numeri che con ogni probabilità hanno una relazione anche più stretta colle

proprietà dell'atomo. Determinando la lunghezza d'onda dei raggi X prodotti da tubi di Crookes in cui erano adoperati come *anticatodi* diversi elementi chimici con un metodo trovato dal prof. Laue (1912), Moseley [1] trovò che ad ogni elemento poteva attribuirsi *un numero intiero* che era inversamente proporzionale alla radice quadrata della lunghezza d'onda dei raggi corrispondenti all'elemento.

Fu dimostrato che questi *numeri atomici* rappresentano il numero di unità di cariche di elettricità positiva contenute nel nucleo dell'atomo, e tali numeri sono approssimativamente per i primi elementi uguali alla metà del peso atomico determinato coi metodi noti.

Se disponiamo gli elementi secondo questi numeri atomici tutte le eccezioni rilevate per le irregolarità dei pesi atomici scompaiono come può rilevarsi dal seguente specchio in cui a lato di ogni elemento è posto il suo numero atomico.

NUMERI ATOMICI

H = 1	He 2	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	. . .	. .	
	Ne 10	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	. . . .	. . .	. . .
	A 18	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28
	. . . .	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	. . . .	. . .	. . . .
	Kr 36	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Cb 41	Mo 42	. . . 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46
	. . . .	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	. . . .	. . .	. . . .
	Xe 54	Cs 55	Ba 56	La 57	Ce 58	Ta 73	W 74	— 75	Os 76	Ir 77	Pt 78
		Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Pol 84				

188. Generalità dei metalli. — Per quanto al § 26 di questo stesso libro (pag. 45) si sia fatta la distinzione fra elementi non metallici e metallici, e di questi ultimi siano stati messi in evidenza alcuni caratteri più appariscenti, non crediamo potere entrare a parlare con maggiori particolari dei singoli metalli, senza riassumere qui le principali proprietà loro.

Dopo lo studio che abbiamo fatto di alcuni elementi, quali, l'antimonio, il bismuto e lo stagno, il piombo e l'alluminio, e dopo le osservazioni testè fatte sulla classificazione degli elementi è opportuno ripetere che la distinzione degli elementi in due gruppi separati è affatto artificiale; infatti tra gli elementi non metallici ve ne sono alcuni che tanto per i caratteri che presentano allo stato elementare, come per quelli che presentano le loro combinazioni, possono dirsi intermedî fra i metalloidi e i metalli, talchè riesce difficile ai chimici assegnare loro un posto determinato, e taluno li annovera tra i primi, tal'altro tra i secondi. Ad esempio l'antimonio, pel suo splendore, pel suo peso specifico, per la sua fusibilità, pel suo allegarsi coi metalli, per i composti che forma collo zolfo potrebbe essere

---

(1) La più illustre vittima della guerra mondiale caduto ai Dardanelli nel 1915.

Restano però ancora da collocare gli elementi delle terre rare che hanno numeri atomici compresi dal 58 al 73 e che non corrispondono alle proprietà che avrebbero collocandoli nella serie periodica. Ritorneremo su questi numeri parlando degli elementi radioattivi.

ascritto fra i metalli, se per i suoi composti coll'ossigeno [illegible], che formano acidi e per le analogie chimiche, non dovesse essere collocato non lungi dall'arsenico e dal fosforo, elementi nei quali il carattere metalloidico è ben più chiaro ed evidente.

Si ascrivono per lo più ai metalli quegli elementi che hanno lucentezza o splendore speciale, che dicesi appunto *metallico*, che sono opachi, e conducono bene calore ed elettricità. I metalli sono tutti più o meno facilmente fusibili e i più fusibili possono anche ridursi facilmente in vapore. Per lento raffreddamento dei metalli fusi si ottengono cristalli o masse con struttura cristallina; in generale essi prendono la struttura lamellare o fibrosa, specialmente se sottoposti a pressioni o ad altre azioni fisiche. Pochi si trovano in natura allo stato libero; in generale esistono combinati. La mineralogia ha il compito di studiare dove e come si trovano in natura.

Tutti i metalli possono combinarsi coi metalloidi; e già in varie occasioni abbiamo accennato al modo come avvengono le combinazioni col cloro, coll'ossigeno, collo zolfo, ecc. La energia di combinazione è varia per i diversi metalli con uno stesso metalloide, e per uno stesso metallo rispetto ai varî metalloidi ed ai varî acidi.

Nel descrivere i diversi metalli avremo modo di dare svariati esempi di quanto dicemmo qui in modo generale.

189. **Leghe metalliche.** — Abbiamo detto parlando dell'antimonio che esso si unisce col piombo in proporzioni varie, per formare ciò che anche nel linguaggio comune si chiama una ***lega***. Come si comporta l'antimonio col piombo, così comportasi lo zinco col rame, il mercurio col sodio, il piombo col bismuto e collo stagno, e via dicendo. È proprietà quasi generale dei metalli, quando si fondono insieme, di dare origine a nuove sostanze di proprietà qualche volta speciali, che non sono però da considerarsi quali composti chimici definiti, perchè si fanno in proporzioni variabili. Neppure si possono dire addirittura mescolanze perchè spesso nell'allegarsi i metalli svolgono calore, come avviene allorquando si forma una combinazione chimica.

Si deve quindi ritenere, che fra i metalli si formino talora chimiche combinazioni, le quali rimangono disciolte dalla massa predominante di uno dei due metalli, in modo analogo a quello col quale avviene la soluzione di certi acidi o ossidi metallici nell'acqua, una combinazione che poi si scioglie nell'acqua eccedente. Se una lega si sottopone a lento raffreddamento, spesso cristallizzano in seno ad essa leghe metalliche meno fusibili, in cui i composti sono in proporzioni diverse da quelle della lega primitiva e pressochè costanti. Questo fenomeno che viene chiamato *liquazione*, e viene utilizzato nella metallurgica, è prova che le leghe sono da ritenersi come combinazioni di metalli disciolte in uno di essi molto eccedente. Fortemente riscaldate lasciano sfuggire il metallo più facilmente volatile od ossidabile. Le leghe hanno durezza superiore a quella dei componenti ed il loro punto di fusione è sempre più basso della media proporzionale dei loro costituenti e non di rado inferiore anche al più basso di quelli. Dai reagenti chi-

mici in generale sono più facilmente attaccabili di quello che non lo siano separatamente i diversi metalli che lo costituiscono.

Le leghe in cui entra il mercurio sono dette ***amalgame***.

L'idrogeno, che, per il modo col quale si comporta nelle reazioni chimiche, è piuttosto un metallo che un metalloide, può formare coi metalli, composti che sono da considerarsi leghe; e già dicemmo (pag. 61) come si combini col palladio.

La regola delle fasi ha servito anche per delucidare la natura delle leghe metalliche.

Infatti studiando il punto di fusione di alcune leghe metalliche ci si può persuadere facilmente che si tratta semplicemente di fenomeni di soluzione reciproca. Per esempio i punti di fusione delle leghe di Pb e Bi conducono a costruire il diagramma (fig. 147), in cui sono segnati sull'asse delle ordinate le temperature e sull'asse delle ascisse la composizione delle leghe piombo-bismuto. Questo diagramma dimostra come dal punto di fusione del piombo puro (331°), si discende

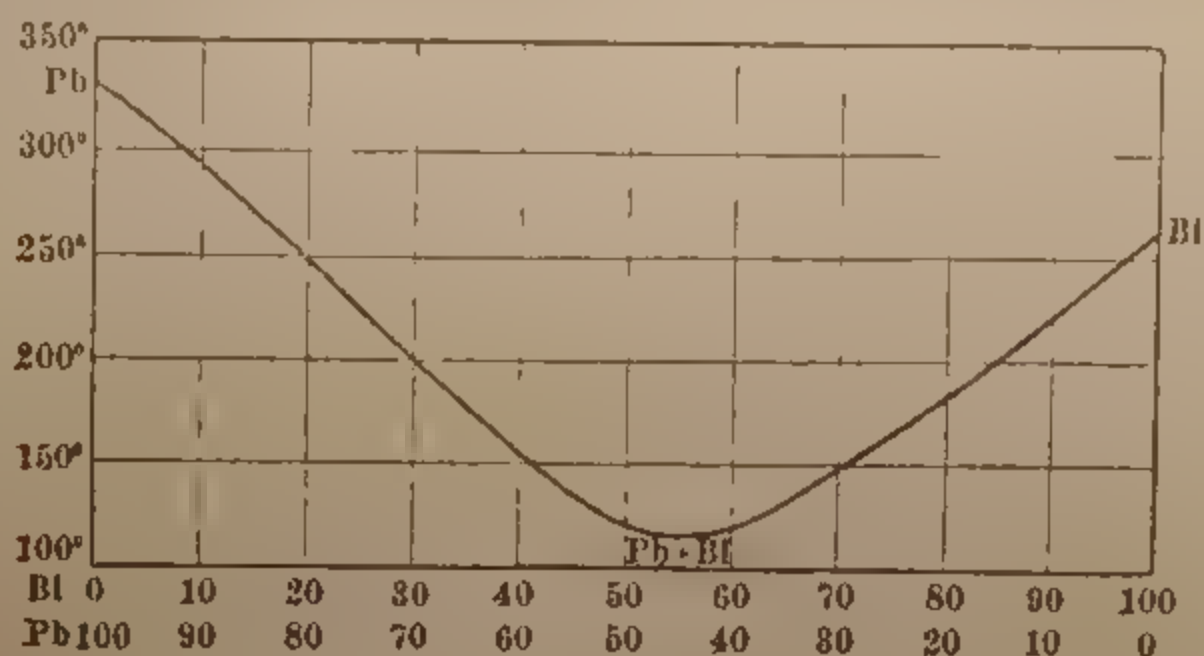



Fig. 147.

sempre a punti di fusione più bassi col crescere del contenuto di bismuto segnati sull'asse delle ascisse, fino al contenuto di 55 % di Bi e 45 % di Pb. Questo è il *punto eutectico* (v. pag. 263) e da questo punto si risale fino al punto di fusione del bismuto (268°), col crescere del tenore di questo metallo nella lega.

Il comportamento della lega Pb, Bi è dunque identico a quello della soluzione del sal marino nell'acqua. Anche qui non si forma alcun composto, ma solamente un eutectico della composizione sopra indicata e con punto di fusione inferiore a quello di entrambi i componenti. A spiegare maggiormente l'utilità di questi diagrammi, supponiamo ora di voler sapere che cosa accadrà raffreddando una lega fusa della composizione di 20 % di Bi e 80 % di Pb. Il diagramma mostra che la solidificazione si inizia a 250° e si depositano dapprima quasi solamente cristalli di piombo [1] in modo che la parte liquida si arricchisce sempre più di bismuto, la temperatura di solidificazione si abbassa continuamente. Giunti alla composizione di 55 % di Bi e 45 % Pb (punto eutectico), la solidificazione avviene a circa 115° e si depositano insieme cristalli di Pb e Bi nel rapporto sopra indicato. Se la lega contiene più di 55 % di Bi, questo metallo sarà il primo a separarsi nella solidificazione e si giungerà seguendo il ramo a destra della curva ancora alla composizione dell'*eutectico*.

---

[1] Quando i due metalli sono isomorfi si depongono anche *cristalli misti*, cioè il metallo che prima solidifica determina la cristallizzazione anche di una certa quantità dell'altro metallo (v. pag. 261).

Diverso invece è il caso della lega zinco-antimonio [illegible] (fig. 148) rappresenta cogli stessi criteri l'andamento [illegible].

Qui al contenuto di 60 % di Sb e 40 % di Zn, corrisponde un *punto di massima* che indica la formazione di un composto (Zn_4Sb_3); mentre i due punti di minima della curva stessa rappresentano la formazione di due eutectici ($Zn + Zn_4Sb_3$ e $Zn_4Sb_3 + Sb$).

Fig. 148.

Analogamente il diagramma della lega rame-arsenico (fig. 149) dimostra che si formano tre composti: Cu_3As, Cu_5As_2 e Cu_2As e fra due di tali composti vi è sempre un *punto eutectico* della curva, che corrisponde alla formazione della *miscela eutectica* dei componenti segnati rispettivamente a destra ed a sinistra.

Con criteri analoghi lo studio delle leghe più importanti è stato ormai completamente delucidato, con immenso vantaggio delle applicazioni pratiche. Lo studio microscopico delle superfici metalliche levigate, conferma poi l'esistenza dei diversi composti e degli eutectici, che la teoria prevede. Daremo un

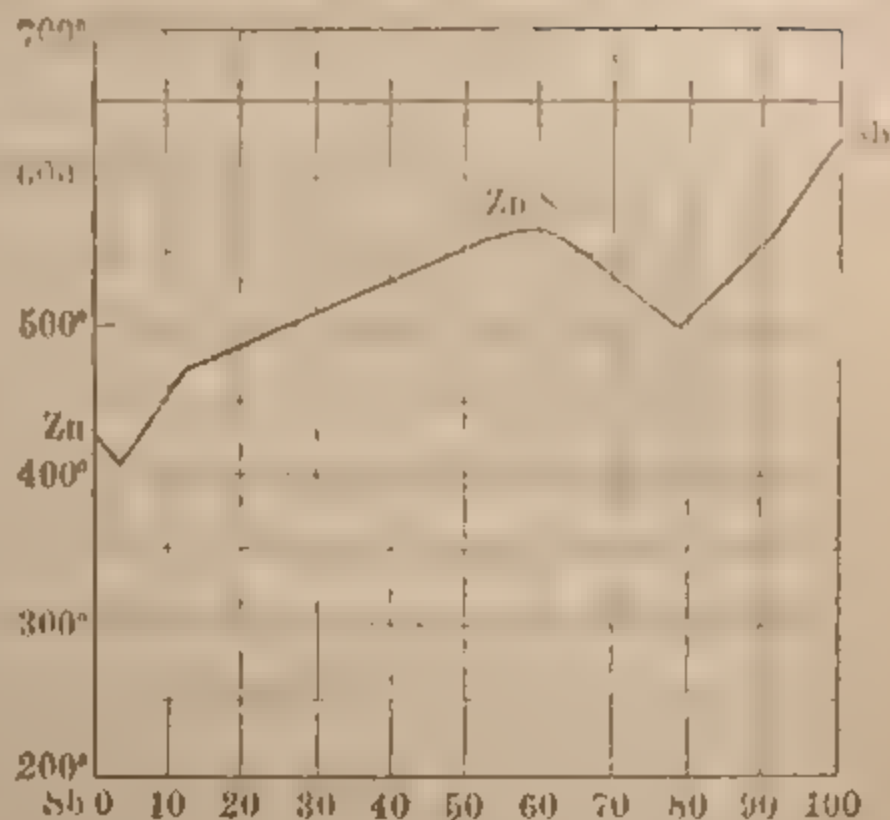
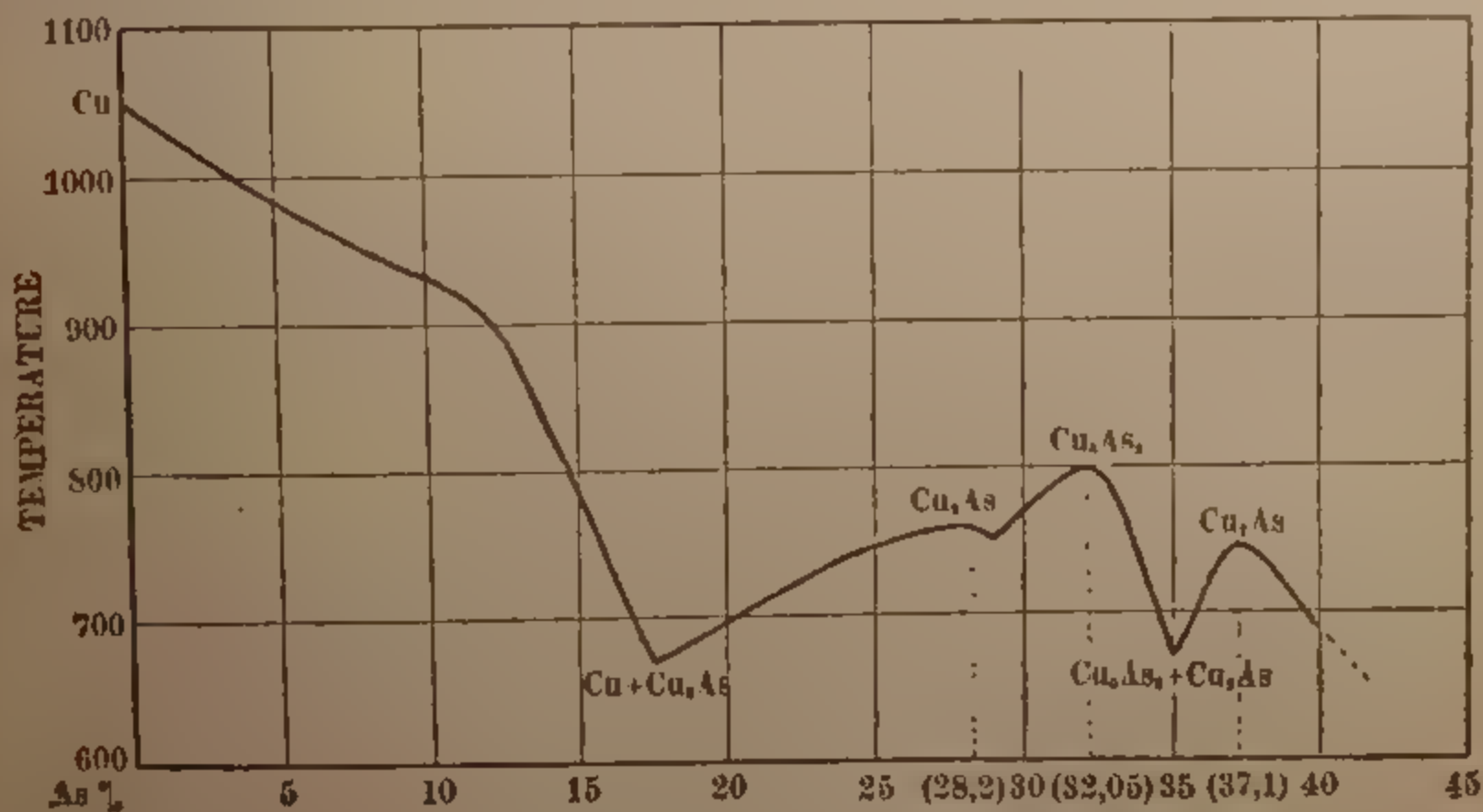



Fig. 149.

cenno dei composti e degli eutectici che si formano tra ferro e carbonio, nel parlare della metallurgia del ferro.

Nozioni di elettrochimica

In tutte le reazioni chimiche, come avviene modificazione nello stato termico del sistema, così avviene mutamento nello stato elettrico. Dicesi ***elettrochimica*** lo studio delle reazioni chimiche in relazione ai fenomeni elettrici, che sono con quelle in stretto rapporto.

190. **Azione delle scariche elettriche.** — La scarica elettrica esercita azioni chimiche diverse secondo che avviene coi fenomeni di fragore e luce caratteristici della scintilla (*scarica disruptiva*), o silenziosa ed oscura (*scarica convettiva* o *effluvio elettrico*). Sembra che l'azione della scarica disruptiva si debba specialmente alla alta temperatura che produce per un istante: così abbiamo visto la scintilla elettrica determinare la combinazione di un miscuglio di due gas (idrogeno e ossigeno, metano e ossigeno) e decomporre l'ammoniaca, fenomeni che possono ottenersi anche col solo riscaldamento. L'azione diversa degli effluvi elettrici si può spiegare perchè in quel caso la temperatura non si alza; e vediamo l'effetto degli effluvi spesso distrutti dal calore; per esempio l'ozono (O_3), formato sotto l'azione dell'effluvio elettrico o scarica oscura, torna ossigeno (O_2) per sola elevazione di temperatura.

191. **Azione delle correnti elettriche.** [1] — Abbiamo già veduto quale sia l'azione delle correnti elettriche sui principali composti chimici fino dal principio di questo corso e specialmente al § 68; possiamo dire che, dopo Nicholson e Carlisle (v. pag. 39) i composti chimici più svariati sono stati sottoposti alla elettrolisi.

Ricorderemo che la elettrolisi delle soluzioni saline dà luogo in generale a deposizione dei metalli (*cationi*) al polo negativo, e trasporto dell'ossigeno o dei radicali degli acidi (*anioni*) al polo positivo; e solo nel caso dei sali alcalini ed alcalino-terrosi al polo negativo si svolge idrogeno anzichè deporsi il metallo, perchè questo mentre si libera, decompone l'acqua e ne svolge idrogeno. Se infatti la elettrolisi dei sali alcalini si opera facendo funzionare da catodo del mercurio, all'elettrodo negativo non si svolge per molto tempo idrogeno, ma si forma una amalgama formata di mercurio e metallo alcalino. Sottoponendo alla ettrolisi gli acidi, al polo negativo si svolge idrogeno e al positivo si rende libero il radicale alogenico (*anione*), che talora si combina all'*anodo*, tal'altra ripristina l'acido svolgendo ossigeno. Le basi depongono al catodo il metallo, mentre all'anodo si porta l'ossidrile che forma acqua ossigenata ($2\,OH' = HO{\cdot}OH$) o svolge ossigeno ($2\,OH' = H_2O + O$). Abbiamo spiegato questi fatti (§ 68) ammettendo che la molecola di questi corpi (*elettroliti*) sia nella soluzione acquosa scissa in due nuclei (*ioni*), che sarebbero appunto i portatori della corrente elettrica, poichè giunti al rispettivo *elettrodo* vi scaricano l'elettricità positiva o negativa di cui sono carichi, e con tale meccanismo la corrente può passare nelle loro soluzioni.

In ogni caso l'esperienza dimostra che la quantità di elettrolito decomposto è indipendente dalla temperatura e concentrazione della soluzione, ma *dipende solo dalla intensità della corrente elettrica ed è proporzionale a questa.*

---

[1] Occorre ricordare che l'unità di elettricità è il **coulomb** e che la corrente elettrica che trasporta un *coulomb* per minuto secondo si dice che ha l'*intensità* di *un* **ampère**. L'unità di *tensione o forza elettromotrice* è il **volta**, che equivale presso a poco alla forza elettromotrice di un elemento Daniell.

192. Legge di Faraday. — Se in uno stesso circuito si introducono più voltametri, ripieni di acqua acidulata e si fa passare la corrente, l'acqua è decomposta, e il volume dei gas svolti è uguale in tutti. Consideriamo ora ciò che avviene allorquando la stessa corrente elettrica decompone diversi composti chimici. Se in 3 voltametri di Hoffmann inseriti nel medesimo circuito, come nella figura 150, si pongono: in quello 1° a sinistra una soluzione concentrata di acido cloridrico, in quello di mezzo acqua acidulata, nel 3° una soluzione satura di ammoniaca, si vedrà che in tutti e tre si svolgerà il medesimo volume di idrogeno, e per un volume di idrogeno si avrà per l'acido cloridrico un volume uguale di cloro, per l'acqua $^1/_2$ volume di ossigeno, per l'ammoniaca $^1/_3$ di volume di azoto.

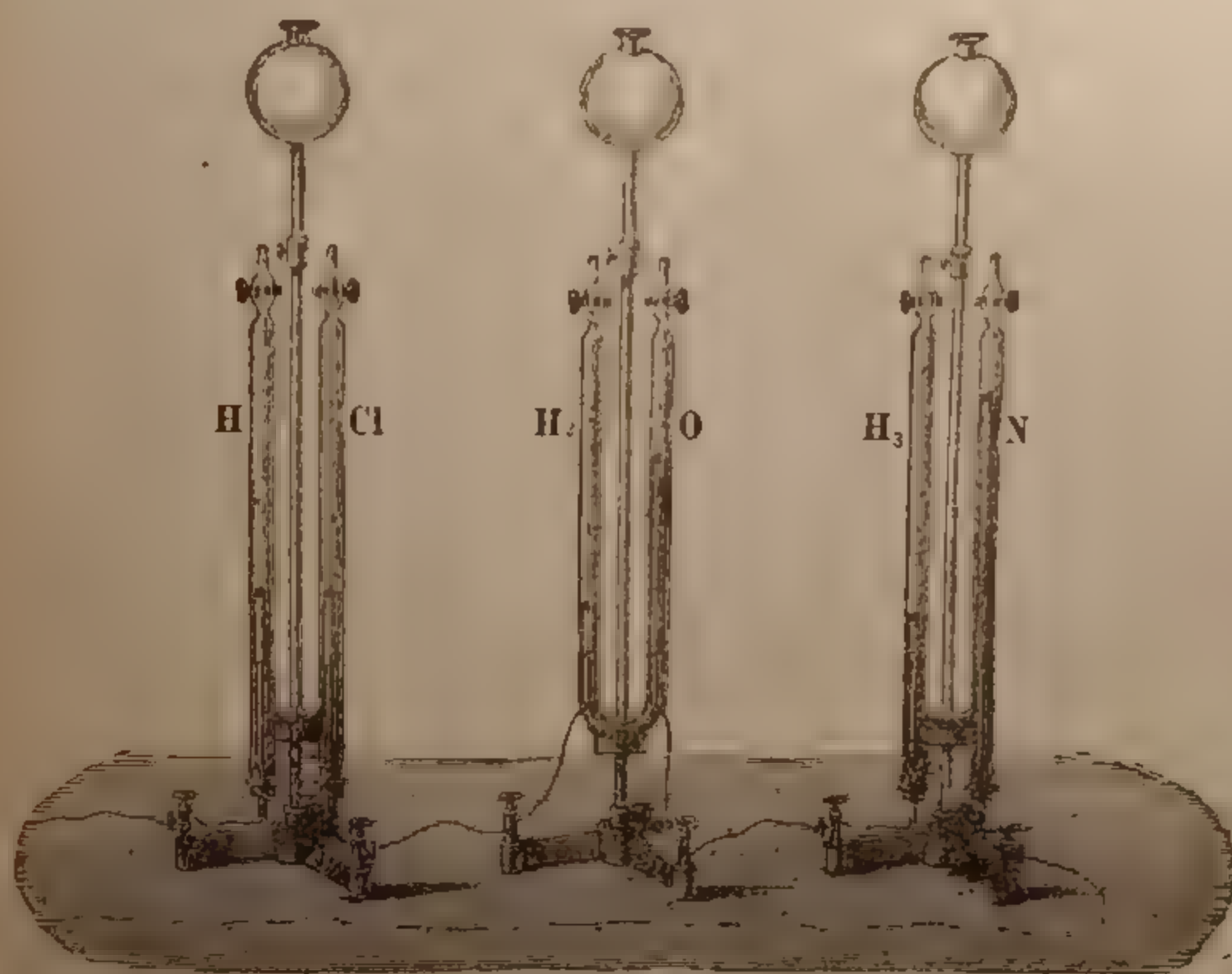



Fig. 150.

Se poi in uno stesso circuito si pongono, oltre un voltametro contenente acqua, altri adatti voltametri contenenti soluzioni saline (per es.: di sali di rame, argento, zinco), si trova che le quantità dei metalli deposte sui catodi dei singoli voltametri, sono in determinato rapporto col peso di idrogeno messo in libertà dal voltametro con sola acqua; e precisamente per 1 parte in peso d'idrogeno svoltosi in quello, si depongono p. $^1/_2 \cdot 63{,}6 = 31{,}85$ di rame; 108 di argento; $^1/_2$ $65{,}4 = 32{,}7$ di zinco; vale a dire un **equivalente** (vedi § 51) di ciascun elemento; ossia una quantità data dal peso atomico diviso per la valenza che questi metalli manifestano nei rispettivi composti. Parimenti all'anodo sarà messo in libertà un *equivalente* dell'anione. Il lavoro chimico prodotto dalla stessa corrente nei diversi voltametri

è perciò equivalente, e la quantità di elettricità necessaria per liberare da una qualunque delle sue combinazioni 1 grammo di idrogeno o un equivalente di qualsivoglia altro elemento, è costante e si chiama *equivalente di elettricità*. In unità elettriche esso corrisponde a 96500 *coulomb*.

Questo principio stabilito da Faraday si enuncia infatti nel modo seguente: « Quantità uguali di corrente elettrica forniscono la stessa « somma di lavoro chimico », o (più precisamente) « sono capaci di « mettere in libertà quantità di elementi proporzionali ai loro *pesi* « *equivalenti* ».

Le quantità di elementi poste in libertà a ciascun elettrodo dal passaggio di 1 *coulomb* si dicono ***equivalenti elettrochimici degli elementi***, ed espresse in milligrammi sono ad es.: per $H^{\cdot}$, mgr. 0,01036; per $Cu^{\cdot\cdot}$, mgr. 0,328, per $Ag^{\cdot}$, mgr. 1,118; per $Au^{\cdot\cdot\cdot}$, mgr. 0,677; per $Ni^{\cdot\cdot}$, mgr. 0,304; per $Fe^{\cdot\cdot}$, mgr. 0,290; per $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, mgr. 0,193, ecc.

I fisici hanno cercato anche la relazione che vi è tra il calore sviluppato dalla pila e il lavoro prodotto dalla corrente; ed hanno riconosciuto, che allorchè la corrente non produce alcun lavoro, la pila si scalda in ragione del calore svolto dalle reazioni che in essa si compiono; quando invece si compie anche un lavoro esterno, il calore che corrisponde ad esso, equivale alla diminuzione di calore svolto nella pila. Così che chiudendo il circuito di una pila con un voltametro la pila si scalda molto meno che chiudendone il circuito con un filo metallico; poichè si svilupperà in meno la quantità di calore necessaria ad eseguire il lavoro chimico della elettrolisi.

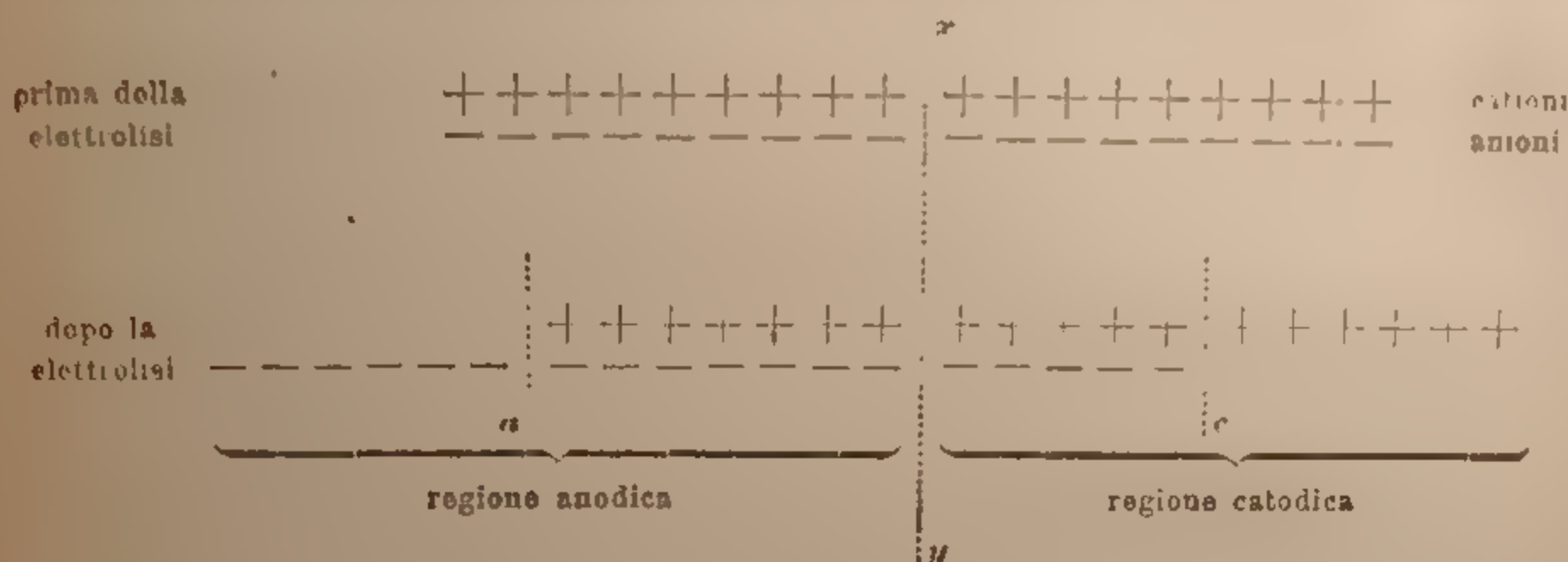
Per soddisfare alla LEGGE DI FARADAY bisogna ammettere non solo che siano uguali in valore assoluto le cariche elettriche dei due ioni formanti una molecola; ma sieno uguali *quelle di tutti gli ioni, che posseggono la stessa valenza*. Un ione bivalente o trivalente possederà invece una carica doppia o tripla di un ione monovalente.

Per esempio, se la stessa corrente si farà passare in una soluzione di *cloruro ramoso* $Cu^{\cdot}\ldots Cl'$ (la cui molecola contiene un ione di rame monovalente) e poi nella soluzione di cloruro *ramico* $Cu^{\cdot\cdot}\ldots 2\,Cl'$ (che contiene l'ione di rame bivalente) in un medesimo tempo, si raccoglierà, sul catodo della prima soluzione, doppia quantità di rame che sul catodo della seconda; mentre naturalmente la quantità di elettricità positiva trasportata attraverso ai due liquidi sarà la stessa. Ecco dunque meravigliosamente facilitata la compressione del meccanismo per cui lo stesso atomo può funzionare da monovalente in un caso e da bivalente o plurivalente in altri; non si tratta che di diverse cariche elettriche, che questo atomo è capace di assumere nei varî casi. (V. § 68 a pag. 120).

193. Velocità degli ioni. — Abbiamo veduto che gli ioni, in cui è scissa la molecola di ogni elettrolita, si dirigono rispettivamente agli elettrodi e precisamente, gli *anioni* all'anodo ed i *cationi* al catodo. È di grande interesse conoscere come avvenga questa migrazione degli ioni verso i rispettivi elettrodi.

Supponiamo di fare l'elettrolisi di una soluzione di solfato di rame fra elettrodi di rame. Per ogni catione ($Cu^{\cdot\cdot}$) che si deposita al catodo si rende libero un anione SO_4'', il quale attaccando l'anodo, che è formato di rame

ripristinerà una molecola di solfato di rame Cü ... SO_4''. Perciò [illegible] solfato di rame contenuta nella so[illegible] non var[illegible] è separata dalla regione catodica da uno strozzatoio [illegible] naturale che la concentrazione degli ioni [illegible] si depositano continuamente rame-ioni, mentre andrà [illegible] dove gli ioni SO_4'' (*solfatoni*) formano come abbiamo detto [illegible] lecole di solfato di rame.

Le variazioni della concentrazioni degli ioni agli elettrodi [illegible] rappresentati secondo le ricerche di Hittorf col seguente schema.

I segni + indicano i cationi (Cü) e i segni — indicano gli anioni (SO_4''); la linea xy segna la separazione della regione anodica (a sinistra) dalla regione catodica (a destra). Prima della elettrolisi supponiamo che esistano nei due strati considerati 9 anioni e 9 cationi; dopo un certo tempo dal passaggio della corrente si saranno deposti al catodo c, 6 *rame-ioni* e corrispondentemente all'anodo a altrettanti *solfationi*; questi ultimi però essendo l'elettrodo, come si è detto, di rame, scioglieranno altrettanti atomi di rame cosicchè mentre nella regione catodica resteranno solo 5 ioni Cü e 5 ioni SO_4'', nella regione anodica oltre i 6 SO_4'' migrati (i quali hanno sciolto altrettanti ioni dell'elettrodo) rimarranno ancora 7 ioni Cü e 7 ioni SO_4''. L'analisi delle soluzioni della regione anodica e catodica, dimostrano appunto che per ogni 5 ioni Cü nella regione catodica se ne trovano 13 (ossia 7 + 6) nella regione anodica.

Ora è facile calcolare gli ioni migrati nella regione anodica e catodica. Nella regione catodica avevamo all'inizio dell'elettrolisi 9 cationi; 6 se ne sono deposti, ne resterebbero dunque 3; ma se ne troviamo 5 è evidente che *due vi sono migrati.*

Nella regione anodica avevamo pure all'inizio 9 anioni, se ne troviamo alla fine dell'esperienza 13, è evidente che *ne sono migrati in questa regione 4.*

Dunque gli anioni si muovono verso l'anodo e i cationi verso il catodo ma con una velocità diversa, e precisamente per Cü ed SO_4 in modo tale che mentre 2 cationi (Cü) sono migrati nella regione catodica, 4 anioni (SO_4) sono passati nella regione anodica. Onde, rappresentando tutto il cammino percorso dagli ioni con 6; $^4/_6$ di questo percorso sono stati fatti dagli anioni $^2/_6$ dai cationi. I valori di queste velocità relative sono detti ***numeri di trasporto*** dei rispettivi ioni, e sarebbe $^2/_6 = 0{,}33$ il numero di trasporto dell'ione Cü e $^4/_6 = 0{,}66$ quello dell'ione SO''_4. Così è evidente che chiamando n il numero di trasporto d'un ione, $1 - n$ sarà il numero di trasporto dell'altro e questi numeri staranno fra loro come le velocità relative degli ioni, cioè:

$$\frac{n}{1-n} = \frac{v}{v_1}$$

essendo v e v_1 le velocità di migrazioni dell'anione e del catione.

La velocità dei diversi ioni è in genere diversa; ma è sempre costante la velocità di ciascun ione in un determinato solvente. Gli ioni Cu ad es., si

si movono con una velocità che è indipendente dalla natura del sale, ossia dell'anione con cui formano coppia.

Coi criteri sopra esposti furono misurate le velocità relative dei singoli ioni e si è riscontrato che la maggior velocità spetta all'ione $H^{\cdot}$; quella dell'ione ossidrile (OH') è circa $^1/_2$, quella dell'ione [illegible], ecc.

Si può mostrare la velocità relativa dell'$H^{\cdot}$-ione, OH'-ione e del $Cu^{\cdot\cdot}$-ione con un tubo a U contenente della gelatina [1], resa conduttrice con un elettrolita, e colorata con tornasole, a cui si sovrapponga da una parte una soluzione di $CuCl_2$ acidificata con HCl, dall'altra una soluzione di KCl resa alcalina con KOH. Immergendo nel cloruro di rame il polo positivo, e nel cloruro di potassio il negativo di una corrente elettrica, gli idrogenioni migrano dal polo positivo al negativo, e gli ossidrilioni dal negativo al positivo. La presenza di $H^{\cdot}$-ioni nella gelatina è resa evidente dall'arrossarsi del tornasole, mentre gli ossidrilioni lo fanno divenire azzurro. Lo strato colorato in rosso (da $H^{\cdot}$-ioni) è circa doppio di quello reso azzurro dagli ioni OH'. Contemporaneamente migrano anche gli ioni $Cu^{\cdot\cdot}$ (visibili pel loro colore azzurro); ma con velocità molto minore; lo strato colorato in azzurro è circa $^1/_5$ di quello arrossato dagli idrogenioni.

194. **Tensione di soluzione elettrolitica.** — Quando si pone un metallo a contatto di un acido, ovvero di una soluzione di un suo sale si stabilisce una *differenza di stato elettrico* (o ***differenza di potenziale***) fra il metallo e la soluzione. Ciò si ammette sia dovuto alla tendenza che ha il metallo a lanciare nella soluzione gli atomi da cui è formato, allo stato di *ioni*, e la maggiore o minore *differenza di potenziale*, corrispondente alla tendenza che ha il metallo a passare allo stato di soluzione, dicesi *tensione di soluzione elettrolitica*. Con opportune esperienze si può determinare il valore di questa tensione per i diversi metalli e *le soluzioni normali dei rispettivi sali*: si possono poi ordinare quelli in una *serie elettrochimica*, in cui cominciando dai metalli alcalini, che hanno la massima tensione (tanto grande che è difficile a misurare), seguono gli altri di cui riportiamo qui i principali valori. Le cifre esprimono la tensione in *volta*, ossia in unità di *forza elettromotrice*.

Metalli alcalini; da + 3,2 a + 2,54 Volta. Alcalino-terrosi da + 2,8 a + 2,28:
Mg + 1,22 ; Al + 1,03 ; Mn + 0,8 ; Zn + 0,44 ; Cd + 0,143; Tl + 0,11 ;
Fe + 0,063; Co — 0,043; Ni — 0,049; Sn — 0,07 ; Pb — 0,129; H — 0,277;
Sb — 0,38 ; Bi — 0,50 ; As — 0,55 ; Cu — 0,606; Hg — 1,03 ; Ag — 1,05 ;
Pl — 1,07 ; Pt — 1,14 ; Au — 1,36.

Ad esempio si ponga un cilindretto di zinco purissimo (o *amalgamato*) in una soluzione di acido solforico; si manifesta una differenza di potenziale fra metallo e liquido (riconoscibile con metodi che insegna la fisica), perchè gli ioni dello zinco hanno tendenza a passare in soluzione (*tensione di soluzione elettrolitica*); ma non si vedrà svolgimento alcuno di idrogeno, poichè il metallo — caricato negativamente — esercita sopra i suoi ioni — carichi positivamente — una tale attrazione, che tosto si stabilisce un equilibrio. Inoltre il metallo carico di elettricità negativa, si troverà come isolato dal liquido da uno stato dei suoi ioni caricati positivamente. Ma se la parte emersa del cilindretto di zinco si con-

---

(1) Le soluzioni colloidali permettono i movimenti degli ioni quasi come i liquidi, e perciò si dicono talora *liquidi immobilizzati* (v. *Accumulatori elettrici*).

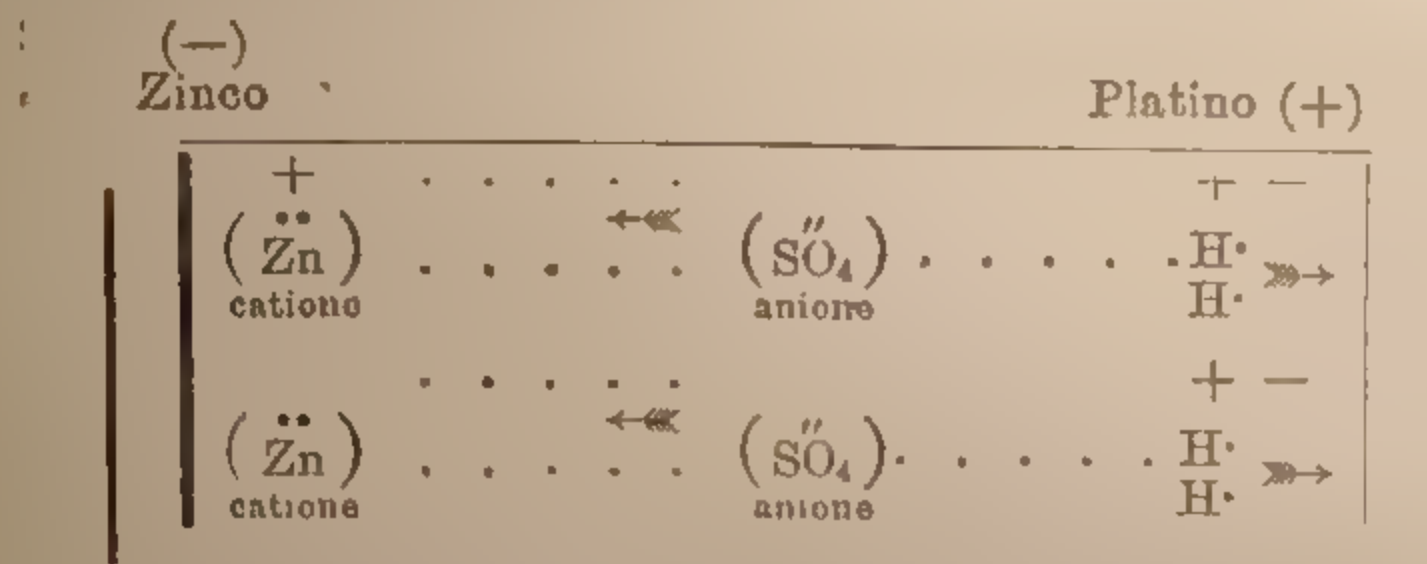
giunga ad un filo di platino (metallo non attaccato da [illegible]
estremo di questo nel liquido, tosto si vedrà sprigionare [illegible]
platino; poichè allora essendo posto in contatto [illegible]
(H_2SO_4), l'elettricità negativa del primo neutralizza [illegible]
e nuovi ioni $\ddot{Zn}$ passano in soluzione rendendosi libere [illegible]
idrogeno, come mostra lo schema:

(−) Zinco — Platino (+)

$+$ . . . . . $\leftarrow$ $+ \; -$

$(\ddot{Zn})$ . . . . . (SO_4'') . . . . . $H^{\cdot}$ $H^{\cdot}$ $\rightarrow$
catione — anione

$+$ . . . . . $\leftarrow$ $+ \; -$

$(\ddot{Zn})$ . . . . . (SO_4'') . . . . . $H^{\cdot}$ $H^{\cdot}$ $\rightarrow$
catione — anione

195. Funzionamento delle pile voltaiche ed accumulatori elettrici. — Una pila voltaica può essere considerata come una macchina che venga mossa dalla forza elettromotrice di due metalli. Prendiamo ad esempio l'elemento Daniell, formato da zinco immerso nella soluzione di acido solforico e rame immerso nel solfato di rame (contenuto in un vaso poroso) (fig. 151).

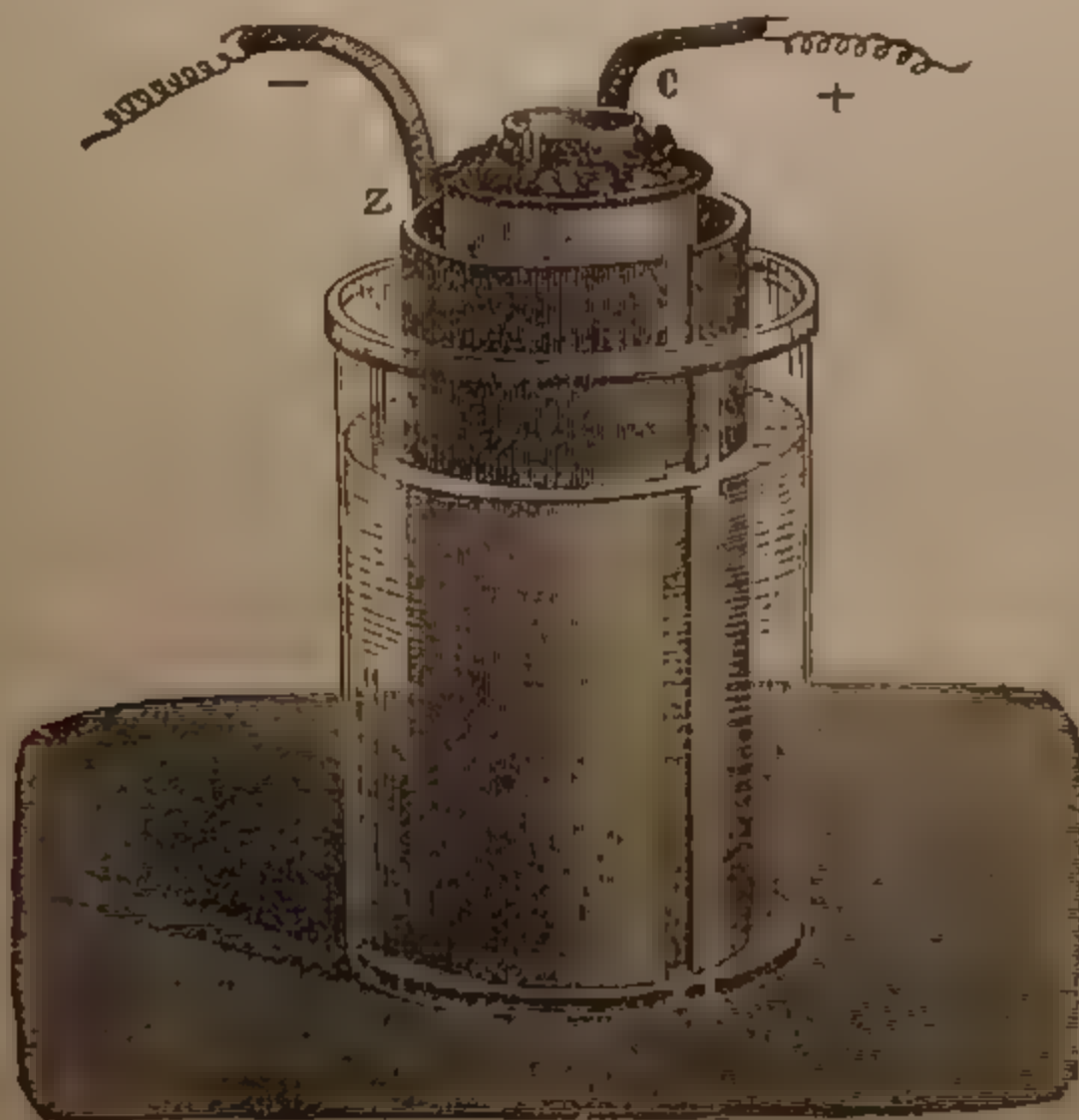
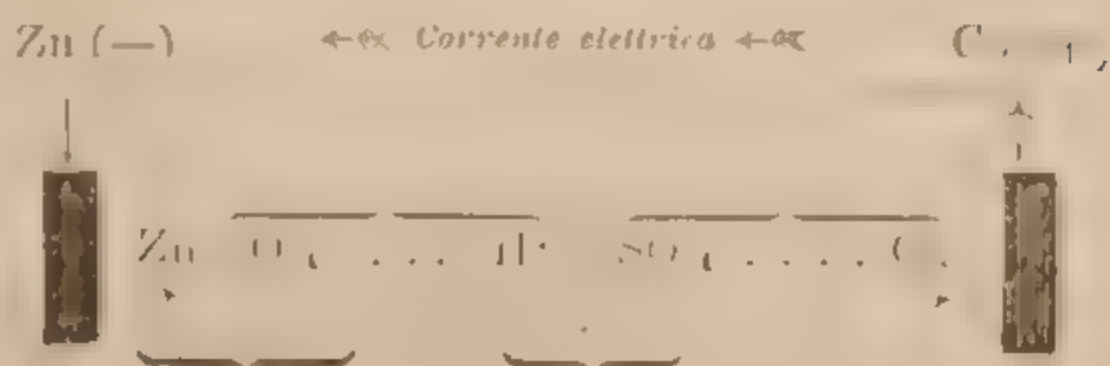



Fig. 151.

La tensione di soluzione dello zinco è superiore a quella del rame, e la differenza di potenziale della coppia zinco rame potrà dedursi alla differenza algebrica della *tensione di soluzione elettrolitica* dei due metalli: sarà cioè

$$0{,}51 - (-0{,}59) = 1{,}10 \textit{ Volta}.$$

Appena riunito con un conduttore metallico il rame allo zinco, lo zinco comincierà a disciogliersi e si deporrà una quantità *equivalente* di rame sulla

[illegible] Avremo cioè le reazioni rappresentate dallo schema:

Ossia la corrente elettrica portata dal conduttore esterno dal rame allo zinco è trasportata nell'interno della pila dagli *ioni* Cu sul rame.

E se la corrente elettrica anzichè essere condotta da un metallo (*conduttore di prima classe*) dal rame allo zinco si farà passare per un voltametro contenente una soluzione per es.: di sali d'argento, per ogni equivalente di zinco (gr. 32,7) che passa in soluzione, si deporrà sul catodo nel voltametro con soluzione argentica un equivalente di argento (gr. 108).

Questa pila è *reversibile*, cioè se si fa arrivare in essa una corrente elettrica che va (nell'interno di essa) dal rame allo zinco, passerà in soluzione il rame e si deporrà zinco metallico sulla lastra di zinco, ritornando la pila nelle primitive condizioni.

Le più comuni ***pile reversibili*** sono i così detti ***accumulatori elettrici***, formati da lastre di piombo, riempite di solfato di piombo con opportuni artifici e immerse in soluzione diluita di acido solforico. Mandando in esse la corrente elettrica, si compie la reazione reversibile:

$$2\,PbSO_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2SO_4 + Pb + PbO_2 .$$

La lastra a cui arriva il polo negativo della corrente resta formata di piombo metallico, mentre l'altra si ricuopre di biossido di piombo. Compiuta la reazione è effettuata la *carica dell'accumulatore*: riunendo ora con un conduttore le lastre metalliche si ha una corrente che va dalla lastra carica di biossido di piombo (+) a quella formata da piombo (—), mentre si compie la reazione inversa. In tali accumulatori il liquido è per lo più una soluzione di acido solforico (dens. = 1,19): ma talora, specialmente per accumulatori trasportabili, si aggiunge ad essi del silicato di sodio, che liberando *acido silicico colloidale*, forma una gelatina che non esce dal recipiente, mentre in essa i movimenti degli ioni si effettuano come nei liquidi ordinarî. Tali soluzioni colloidali si dicono comunemente *liquidi immobilizzati*.

196. Gli elettroni. — Sino dal 1881 Helmotz fece notare come le leggi della elettrolisi autorizzino a ritenere la *carica di elettricità spettante ad ogni valenza di un ione*, come una quantità fissa, avente una esistenza a parte, e che sarebbe per l'energia elettrica, quello che è l'atomo materiale per la materia, ossia la più piccola quantità di elettricità che possa aversi allo stato libero. La carica di un ione monovalente può dirsi dunque *atomo elettrico*, o meglio secondo la denominazione proposta da Stoney, *elettrone*. (V. pag. 120).

Questa ipotesi atomistica dell'elettricità non obbliga affatto del resto a considerare questa come materia, poichè si può sempre supporre che un elettrone sia *una condizione locale specializzata dall'etere universale*. Anzi accenneremo di volo, che buona parte dei moderni scienziati tende verso l'ipotesi che anche gli atomi materiali non siano altro che sistemi di elettroni.

Quindi a completare il cenno dato della dissociazione elettrolitica (v. p. 118), occorre aggiungere qualche parola sulla *dissociazione elettrica*, ossia circa la separazione dell'atomo neutro del suo elettrone negativo.

Secondo i concetti dianzi esposti, ogni atomo neutro è formato da un *ione positivo* congiunto ad un *elettrone negativo* e perciò dicesi anche *neutrone*. Per separare perciò questo da quello, occorre spendere energia come per separare le molecole l'una dall'altra quando se ne voglia vincere la coesione, ovvero

come bisogna impiegare energia per sollevare un peso, vincen[illegible] l'attrazione della terra.

L'energia necessaria a *ionizzare* o *dissociare* un atomo è nat[illegible] diversa a seconda della natura chimica di esso.

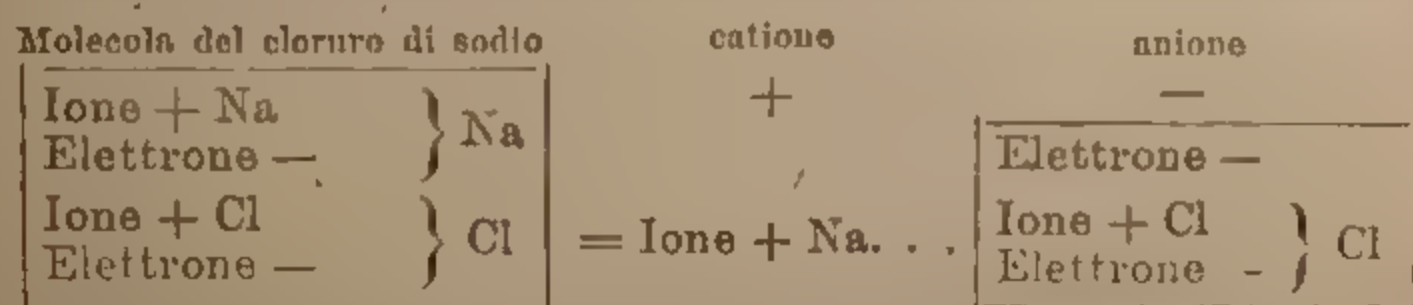
L'esperienza mostra che tale energia è minima per i metalli (elementi *elettropositivi*), e gradatamente maggiore procedendo verso i [illegible] metalloidi (elementi *elettronegativi*), che anzi possono unirsi a nuovi elettroni [illegible]; moltissima influenza vi hanno pure la natura e le condizioni degli atomi [illegible] stanti a quello che deve subire la dissociazione elettrica; così che per es., questa avviene facilmente nelle sostanze in soluzione acquosa.

Così un atomo di sodio consterebbe di un ione positivo congiunto all'elettrone negativo, e parimente sarebbe formato un atomo di cloro:

atomo Na =	Ione + Na Elettrone —	; atomo Cl =	Ione + Cl Elettrone —

E la differenza fra il comportamento del sodio e del cloro dipenderebbe dal fatto che mentre il sodio si separa facilmente dal suo elettrone, il cloro *non solo non si separa dal suo elettrone negativo, ma può aggregarsene un altro* formando così un *ione negativo*.

Così potremo rappresentare la dissociazione del cloruro di sodio:

Molecola del cloruro di sodio		cationе	anione
Ione + Na Elettrone — } Na Ione + Cl Elettrone — } Cl	=	Ione + Na. . .	Elettrone — Ione + Cl Elettrone — } Cl

Così la *dissociazione elettrolitica* del cloruro sodico sarebbe conseguenza della dissociazione elettrica dell'atomo del sodio.

Alla fisica spetta più specialmente il còmpito di far conoscere quanto questo modo di vedere abbia facilitato l'interpretazione di molti fenomeni naturali. Noi vi torneremo sopra a proposito delle sostanze radioattive.

In conclusione quando si scioglie un acido a una base o un sale in molta acqua, parte almeno delle molecole di queste sostanze si dissociano e gli ioni che si liberano, in virtù della loro mobilità concorrono alla conducibilità elettrica e alle reazioni chimiche, comportandosi essi come molecole indipendenti; e conseguentemente gli elettroliti non possono esattamente corrispondere alle leggi di Raoult e di Van' t Hoff, come il cloruro ammonico e gli altri sali dissociabili per calore non soddisfatto esattamente alla legge di Gay-Lussac ed i gas prossimi al loro punto di liquefazione alla legge di Boyle e Mariotte.

Il *grado di dissociazione* (§ 68, pag. 121) di una elettrolita (ossia il rapporto fra la quantità di sostanza dissociata e la quantità totale di sostanza presente nella soluzione) dipende oltre che dalla sua natura e da quella del solvente, dalla temperatura e dalla concentrazione. Aumentando la temperatura aumenta la dissociazione, mentre aumentando la concentrazione diminuisce il grado di dissociazione. Il grado di dissociazione si può calcolare dai pesi molecolari apparenti dedotti dal punto di ebollizione o di congelamento (§ 60). Infatti il peso molecolare reale sta al peso molecolare apparente in ragione inversa del numero di particelle libere (molecole o ioni) che lo determinano.

Avremo perciò:

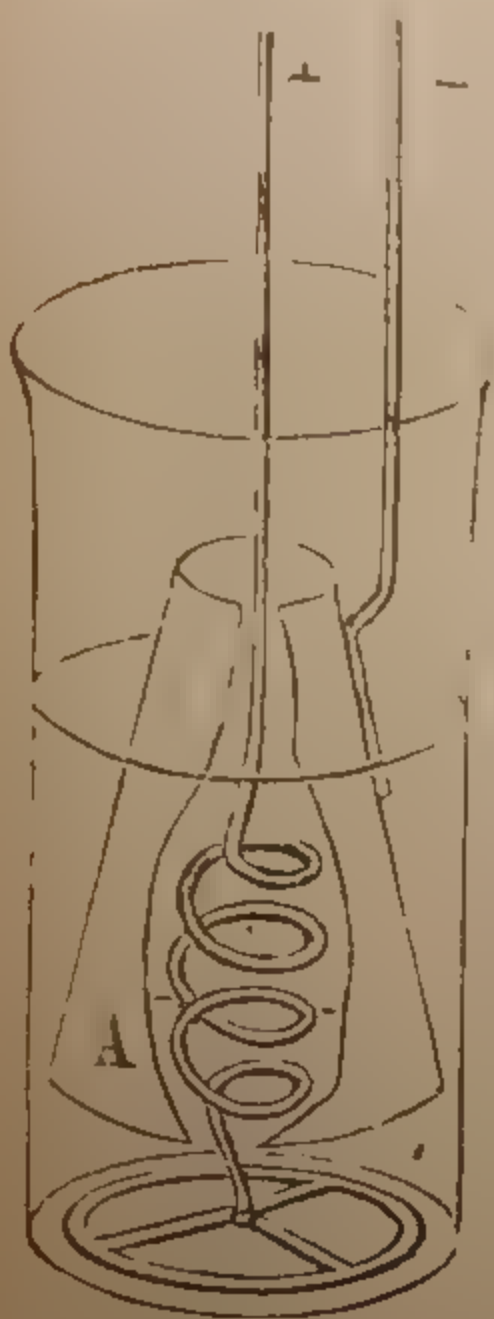
$$M : M' = n' : n$$

in cui M rappresenta il peso molecolare della sostanza disciolta, M' il peso molecolare che si trova con metodi osmotici, n il numero di molecole corrispondenti al peso molecolare M, n' il numero di particelle libere (molecole + ioni) esistenti nella soluzione. È facile dunque determinare con questi dati il rapporto fra le molecole quali sarebbero senza dissociazione (n) e le particelle

realmente esistenti [illegible] si esprime per lo più come percentuale; facendo $n = 100$, [illegible] il numero di particelle [illegible] 100 molecole [illegible], e quindi il grado di dissociazione, che se ogni molecola si scinde in 2 ioni è $\frac{n' - 100}{100}$, e nel caso che si scinda in i ioni: $\frac{n' - 100}{100(i - 1)}$. Anche dalla conducibilità elettrica si può determinare il grado di dissociazione facendo il rapporto fra la conduttività molecolare a una determinata concentrazione e la conduttività molecolare a diluizione infinita. Le cifre trovate per tale via concordano con quelle determinate con metodi osmotici.

Fig. 152.

197. Analisi chimica per via elettrolitica. — Si utilizza pure l'azione delle correnti elettriche nell'analisi chimica, per separare certi metalli dalle loro combinazioni e precipitarli puri in condizione da poterli pesare.

Le soluzioni dei minerali metallici e dei sali dei metalli ridotte in stato di soluzione solforica o nitrica debolmente acida, e diluite così da contenere in 200 c.c. non più di un mezzo grammo di metallo, s'introducono in un bicchiere di vetro, nel quale si immergono poi un filo di platino piegato ad elica (fig. 152) che è l'anodo e una lamina di platino piegata a forma d'imbuto o tronco di cono A, che è il catodo, il cui peso deve essere determinato avanti. La lamina deve essere solo parzialmente immersa nel liquido, come si vede dalla figura, e sollevata almeno di mezzo centimetro dal fondo del bicchiere dove poggia l'elica.

La corrente elettrica si ottiene d'ordinario nei laboratorî con una pila termoelettrica, o con un altro elettromotore costante. In poche ore il metallo si precipita tutto sulla lamina di platino; questa si toglie dal liquido, e si lava con alcol, si fa asciugare a bassa temperatura e si pesa Si usa questo metodo specialmente per la determinazione del rame; per la determinazione

di altri metalli occorre prima trasformarli in composti dalle cui soluzioni il metallo si deponga ben aderente al catodo. Alcuni elementi (per es.: Pb) si depongono dalle soluzioni in acido nitrico sull'*anodo* allo stato di ossido (per es.: PbO_2).

XVI. — I metalli alcalini

Sodio - Potassio - Litio - Rubidio - Cesio - (Ammonio)

Si dicono metalli alcalini quelli, come il sodio e il potassio, che hanno massima affinità per l'ossigeno, che prontamente scompongono l'acqua anche alla temperatura ordinaria, formando ossidi e idrati solubili, dotati di energico carattere basico, da cui derivano affinità straordinariamente grandi per tutti gli acidi. Abbiamo detto testè (pag. 306, § 194) che sono gli elementi che hanno più spiccato il carattere elettropositivo.

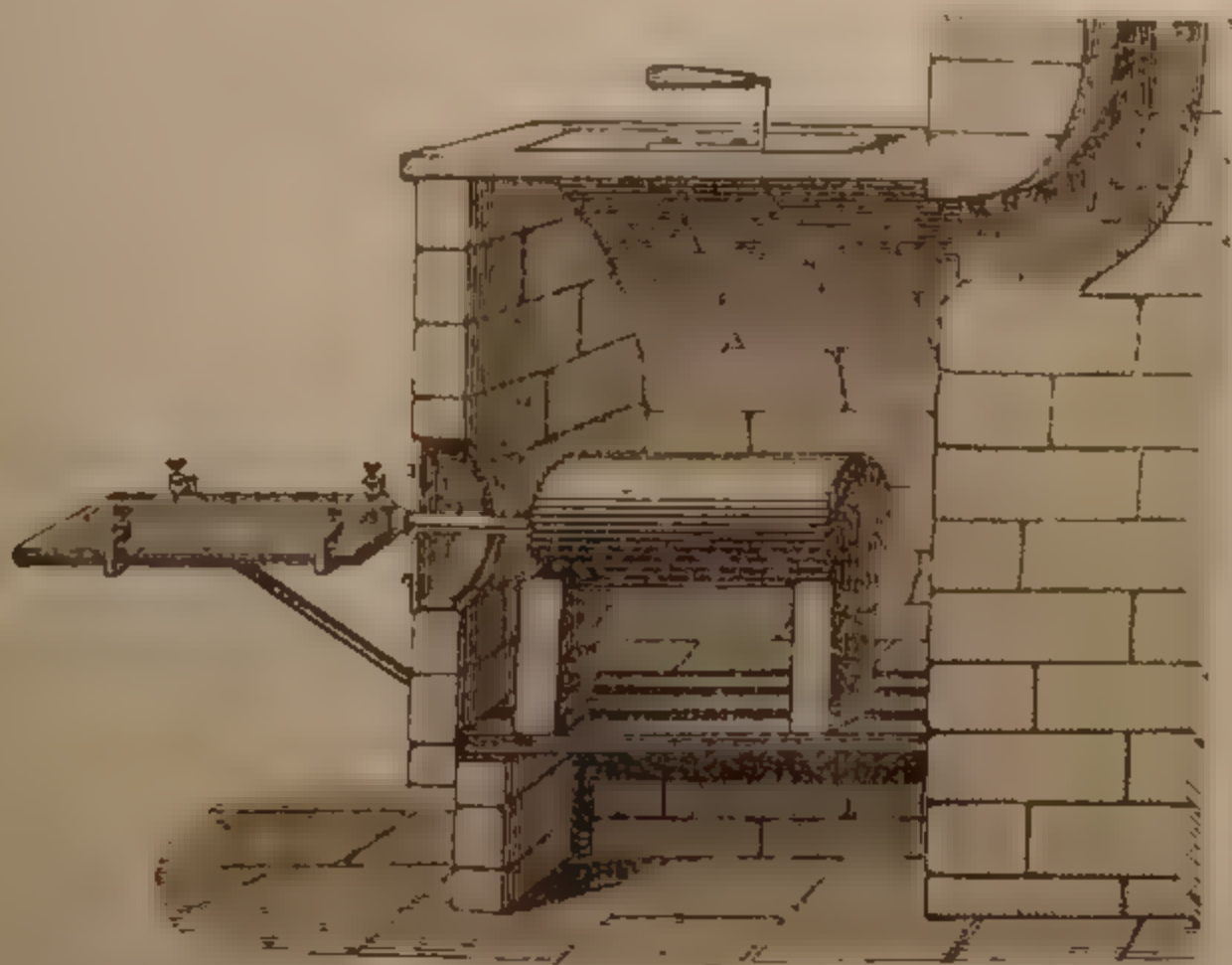



Fig. 153.

198. **Sodio.** — Na = 23,00. — Conosciamo già questo metallo per averlo descritto insieme ai più comuni metalli (§ 35).

Si può preparare il sodio metallico riscaldando fortemente un miscuglio di carbonato sodico e carbone entro cilindri di ferro contenuti in forni appositi (fig. 153). Si ha così la reazione:

$$Na_2CO_3 + 2\,C = 2\,Na + 3\,CO.$$

Il sodio distilla nella parte esterna del recipiente opportunamente raffreddato e si raccoglie poi sotto il petrolio. Si ricava oggi in grande quantità per elettrolisi dall'idrato sodico fuso, metodo col quale fu ottenuto la prima volta da Davy, e dal cloruro sodico fuso (processi Acker, Castner e Hulin) in Francia a Clavaux, in Svizzera a Martigny e al Niagara. Diamo lo schema dell'apparecchio usato

pel processo Castner (fig. 154). Un bagno di ferro si riempie di soda caustica che si fa fondere all'inizio per mezzo di una resistenza elettrica RR. Quando la soda è fusa si fa arrivare una corrente all'anodo A ed al catodo C di nichel massiccio. Il reparto catodico è riparato da quello anodico da un diaframma metallico che alla parte superiore costituisce un collettore per il sodio metallico che si libera. Il sodio, che si accumula alla parte superiore si estrae di tanto in tanto.

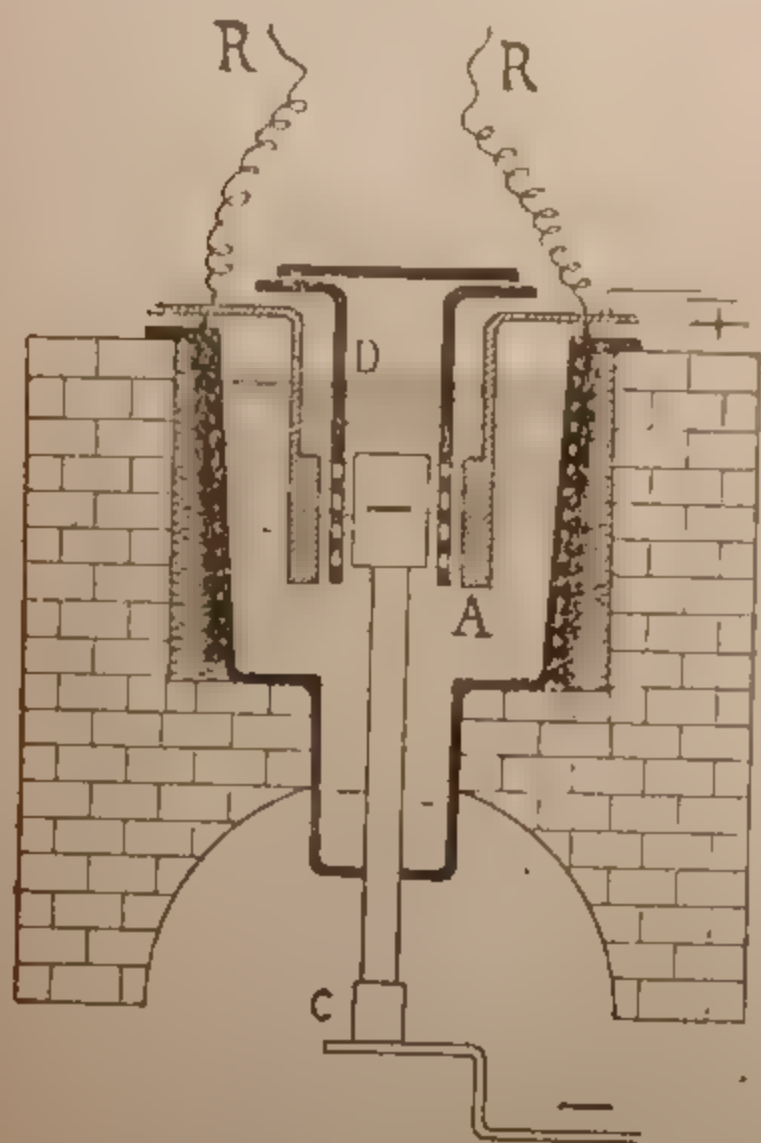
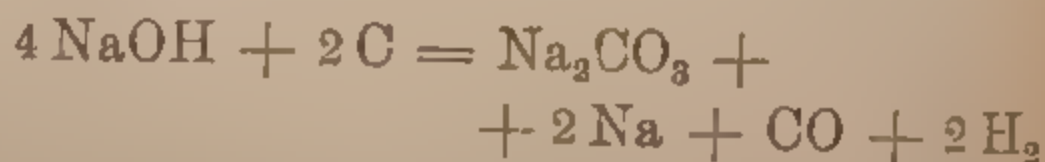



Fig. 154.

Preparasi pure col processo Netto, più o meno modificato. Questo procedimento consiste nel fare agire la soda caustica fusa sul carbone rovente; avviene la reazione:

$$4\,NaOH + 2\,C = Na_2CO_3 + 2\,Na + CO + 2\,H_2$$

ed i vapori di sodio si conducono a condensare sotto al petrolio. La produzione annuale è circa 5 mila tonn. e serve a preparare altri elementi (Si, Mg); perossido di sodio, e come energico riducente.

È bianco, argenteo, molle quasi quanto il potassio, fonde a 97°, bolle a 877°, ed i suoi vapori sono incolori. A 15° ha il peso specifico = 0,9712. Si ossida facilmente e si deve perciò conservare sotto il petrolio; decompone l'acqua a freddo con tale energia che l'idrogeno si infiamma, se il pezzetto di sodio è tenuto fermo. (1)

Il composto più diffuso del sodio da cui si ottengono industrialmente tutti gli altri è il *cloruro*, che secondo la sua origine, il modo di trovarsi o l'applicazione prende il nome di *sal marino*, *sal gemma* e *sal da cucina*.

199. **Composti di sodio.** - ***Cloruro sodico*** = NaCl (pag. 76). — Si estrae per evaporazione spontanea dalle acque del mare, che lo contengono nella proporzione di 2,7 a 3,2 %, nonchè dai depositi naturali sotterranei, che si trovano in molte località anche nel nostro paese. Il sale greggio conviene che sia depurato; si purifica infatti mediante ripetute cristallizzazioni; nonostante contiene sempre piccole quantità di cloruro di magnesio, da cui si separa difficilmente, e che lo rendono deliquescente. Il cloruro sodico cristallizza in cubi senza acqua di cristallizzazione; è solubile nell'acqua poco più a caldo che a freddo (36 % a 0° e 39 % a 100°) e assai meno nelle soluzioni di acido cloridrico. La sua soluzione è neutra alle carte reattive. Si scioglie anche nell'alcol acquoso, ma è quasi insolubile nell'alcol asso-

---

(1) I pezzetti di sodio si ricuoprono nel petrolio di una crosta (carburo?) assai esplosiva che deve esser tolta con cura.

luto. Al calore decrepita per poca acqua di interposizione, a [illegible] fonde, ed a più elevata temperatura volatilizza; bolle a 175[illegible].

Bromuro sodico = NaBr. — Esiste nell'acqua del mare insieme al cloruro e allo joduro. Si prepara anche per azione del bromo sulla soda caustica e calcinando il prodotto. Cristallizza anche esso in cubi, ed è isomorfo col cloruro; contiene peraltro 2 (o 5) molecole di acqua di cristallizzazione.

Ioduro sodico = NaI. — Esiste pure esso nell'acqua del mare insieme al bromuro e al cloruro. Si prepara per azione del jodio sulla soda caustica (v. pag. 85), e calcinando il prodotto per decomporre il jodato. Cristallizza con 2 molecole di acqua; è solubilissimo nell'acqua e si scioglie bene anche nell'alcool.

Carbonato sodico = Na_2CO_3. — Il composto del sodio più importante industrialmente, e più usato dopo il cloruro, è il *carbonato sodico*. Come il carbonato potassico è contenuto nella cenere delle piante, specialmente marine. Esiste poi in natura in efflorescenze nei terreni aridi dell'Egitto e dell'America meridionale, ed è conosciuto dai mineralogisti sotto il nome di ***natron*** o ***trona***.

La preparazione di questo sale costituisce oggi uno dei maggiori rami della grande industria chimica, a cagione degli usi molteplici cui è destinato. Il procedimento più antico per prepararlo è quello dovuto a Leblanc, che consiste nel trattare il cloruro di sodio con acido solforico e nel ridurre il solfato che si ottiene, in carbonato. A tal uopo il solfato sodico si mescola con carbone e carbonato di calcio, e il miscuglio si scalda in forni a riverbero. La serie delle reazioni che si effettuano è espressa dalle equazioni seguenti:

a) $2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$;

b) $Na_2SO_4 + 2\,C = Na_2S + 2\,CO_2$;

c) $Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3$.

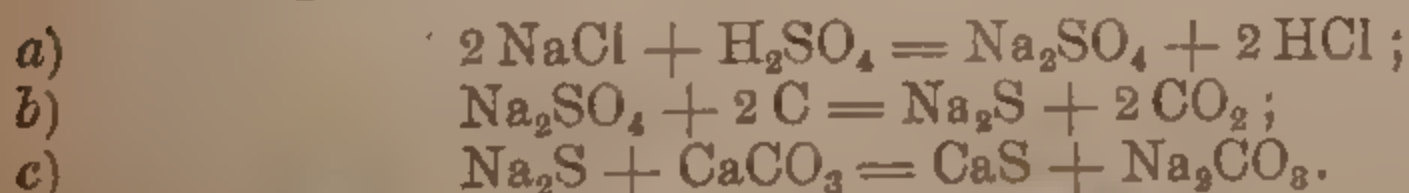
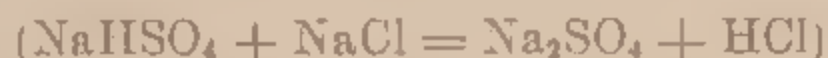



Fig. 155.

Il sal comune e l'H_2SO_4 *delle camere* vengono mescolati in grandi vasche di ferro A (fig. 155) poco profonde e debolmente riscaldate. Si forma qui solfato

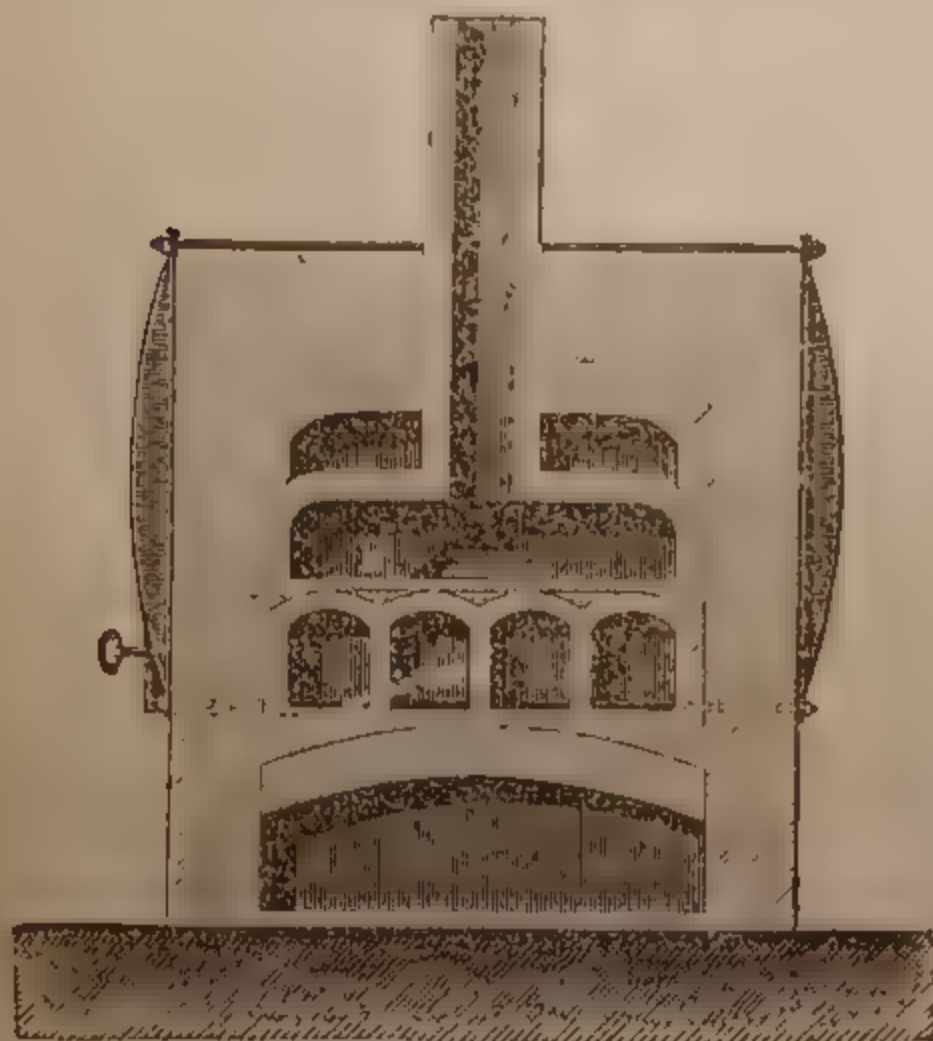
acido, mentre l'acido cloridrico gassoso che sfugge pel tubo C soprastante viene condensato in recipienti di grès contenenti acqua e poi in apposite torri piene di carbone coke o pietra pomice, su cui sgocciola dell'acqua, che se ne satura. Per fare reagire il solfato acido con una seconda molecola di cloruro sodico

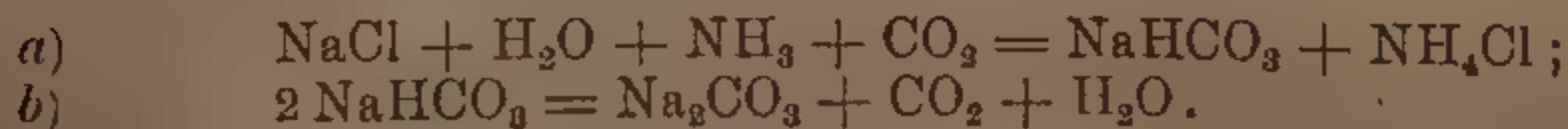
$$(NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl)$$

occorre una temperatura più elevata; perciò dopo che la miscela ($2\,NaCl + H_2SO_4$) è stata per un'ora nella vasca, si fa passare, sollevando la saracinesca *n*, nella muffola B scaldata a fuoco diretto. L'acido cloridrico che sfugge pel camino D si manda in altri apparecchi di assorbimento.

La sezione trasversale dell'apparecchio è rappresentata nella fig. 156.

Per la formazione del carbonato si mescola il solfato ottenuto (10 p.) con pietra da calce (7 p.), un poco di calce viva (0,7 p.) e carbone fossile polverizzato (7,5 p.), entro grandi cilindri orizzontali girevoli attorno ad un asse cavo. Attraverso a questo ultimo, che vien fatto girare per ottenere una buona mescolanza e un riscaldamento uniforme, passano le fiamme di un forno. Dopo due ore la reazione è finita e la massa fusa si lascia colare da apposito sportello.

Fig. 156.

La massa ha color nero per l'eccesso di carbone; questa si tratta con acqua fredda, che scioglie quasi soltanto il carbonato, in apparecchi di lisciviazione sistematica. La soluzione si evapora a secchezza e si calcina, ottenendo per tal modo la soda greggia da cui per nuova lisciviazione e successiva cristallizzazione si ottengono i *cristalli di soda*, cioè il carbonato di sodio cristallizzato in grossi prismi monoclini, contenenti 10 molecole di acqua di cristallizzazione ($Na_2CO_3 \,.\, 10\,H_2O$).

Il processo Solway, più recentemente proposto, è oggi più diffuso del precedente: esige minor quantità di combustibile dell'altro, e consiste nel trattare il cloruro di sodio con ammoniaca e anidride carbonica. Si ottiene così carbonato acido di sodio, che poi con calore si può convertire in carbonato neutro. Il sale di ammoniaca che rimane in soluzione è trattato con calce; si svolge così ammoniaca che può servire per successive operazioni. Le reazioni si possono formulare nel modo seguente:

a) $NaCl + H_2O + NH_3 + CO_2 = NaHCO_3 + NH_4Cl\,;$
b) $2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O\,.$

L'anidride carbonica, che svolgesi nella seconda operazione, è di nuovo utilizzata per la preparazione del bicarbonato.

In Germania si prepara industrialmente anche dalla *criolite*, che è un fluoruro di sodio e alluminio ($AlNa_3Fl_6$), decomponendo questo minerale con calce, e poi con acqua e anidride carbonica convertendo l'alluminato sodico, che si produce dapprima, in carbonato (v. pag. 289).

Il carbonato sodico è solubilissimo nell'acqua e perde la acqua di cristallizzazione lasciato nell'aria, è, come si dice comunemente, *efflorescente*. È solubile nell'alcool. Fonde facilmente nella propria acqua di cristallizzazione. Fortemente riscaldato si disidrata; ridotto anidro, al calor rosso fonde nuovamente, ma senza scomporsi. La sua soluzione reagisce potentemente alcalina alle carte reattive. (V. nota a pag. 213).

Usi e produzione. — Il carbonato sodico usasi in grande quantità nella industria dei saponi, in quella dei vetri, nelle lavanderie, nella lavorazione e lavaggio delle fibre tessili, nelle fabbriche di carta, nelle tintorie e per preparare quasi tutti gli altri sali sodici.

Il consumo mondiale supera oggi i due milioni di tonnellate e la produzione è effettuata principalmente dall'Inghilterra, Germania, S. U. d'America e Francia. L'Italia, che ha una sola fabbrica di questo importante prodotto a Castiglioncello (presso Livorno), ne importò nel 1915 53.191 tonn. Il prezzo della soda in cristalli era di L. 6.50 circa al q.le, quello della Solway è circa doppio; questi prezzi sono oggi almeno quintuplicati.

Carbonato acido di sodio $= NaHCO_3$. — Questo composto, comunemente conosciuto sotto il nome di *bicarbonato sodico*, si forma come abbiamo poco sopra veduto nel descrivere il processo Solway. Si prepara in grande quantità anche facendo agire a bassa temperatura sul carbonato sodico in soluzione, l'anidride carbonica:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,NaHCO_3.$$

È un sale senza colore, che forma cristalli senza acqua di cristallizzazione, ha sapore salato: ma è molto meno solubile del carbonato neutro. Alle carte reattive reagisce debolmente alcalino. È assai meno solubile del carbonato neutro; la soluzione sua riscaldata anche a 70° si scompone in anidride carbonica, acqua e carbonato neutro.

Idrato sodico $= NaOH$. — Si prepara questo composto, che già più volte abbiamo ricordato trattando il carbonato sodico con calce caustica. Può ottenersi anche per elettrolisi dalla soluzione di cloruro sodico; ed i processi industriali basati su tale principio, vanno sempre più diffondendosi. Poichè nella elettrolisi del cloruro sodico si separa all'anodo clòro ed al catodo sodio metallico (che reagendo coll'acqua forma NaOH) bisogna tener separato il reparto anodico dal catodico con diaframmi, ovvero usare come catodo il mercurio e decomporre poi l'amalgama di sodio con acqua, a parte.

Dicesi anche *soda caustica*. È bianco, ha struttura cristallina, fonde al color rosso; è solubilissimo nell'acqua e nell'alcol è deliquescente. È una delle *basi* più energiche che si conoscano, ha moltissimi usi industriali e impiegasi nella fabbricazione dei saponi, nelle cartiere, nei cotonificî, nella preparazione dei composti organici, sostanze coloranti, ecc.

Ossido di sodio. — Scaldando il nitrato di sodio con sodio metallico si ottiene l'ossido di sodio Na_2O, che è sostanza grigia, che si scioglie in acqua con vivo svolgimento di calore formando NaOH, e negli acidi formando i sali corrispondenti.

Scaldando il metallo in corrente di ossigeno fino a che non ne assorbe più, si ottiene il perossido Na_2O_2, sostanza giallastra, ener-

gicamente ossidante che si combina con acqua a formare un idrato $Na_2O_2.H_2O$ e cogli acidi o in presenza di alcuni sali metallici forma acqua ossigenata. Preparasi industrialmente e viene impiegato pel suo energico potere ossidante e per svolgere ossigeno (*ossilite*).

Solfato neutro di sodio — $Na_2SO_4 . 10 H_2O$. — Questo composto conosciuto da tempo antichissimo, e denominato, a cagione del suo scopritore, *sale di Glauber*, si ottiene trattando il cloruro di sodio con acido solforico. Forma prismi monoclini con 10 molecole di acqua di cristallizzazione; il calore lo deacquifica e poi lo fa fondere. È solubile nell'acqua; il suo massimo di solubilità è a 33°; al disopra di questa temperatura si trasforma in una miscela di sale anidro (Na_2SO_4) e acqua.

Il **solfato acido di sodio** — $NaHSO_4$ per l'azione del riscaldamento si fonde perdendo acqua e trasformandosi in *pirosolfato* = $Na_2S_2O_7$.

Il **solfito sodico** — Na_2SO_3. — Si ottiene facendo passare una corrente di anidride solforosa nella soluzione di idrato o carbonato sodico; cristallizza con 7 molecole di H_2O. Reagisce alcalino alle carte reattive e si ossida facilmente all'aria convertendosi in solfato. Il *bisolfito* o solfito acido $NaHSO_3$; è assai impiegato come riducente e decolorante ed in fotografia.

Tiosolfato sodico = $Na_2S_2O_3$. — Facendo bollire la soluzione di solfito sodico con solfo in polvere si forma il *tiosolfato*:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

(erroneamente detto *iposolfito*), nel sale cristallizzato con 5 molecole di H_2O che si usa in fotografia, perchè scioglie i sali argentici.

Trattato con gli acidi svolge anidride solforosa mentre si libera solfo. Fonde, a 48° nella propria acqua di cristallizzazione e forma facilmente soluzioni soprassature. Preparasi in grande quantità dai residui solforati che rimangono nelle fabbriche di soda col processo Leblanc (vedi p. 146).

Nitrato sodico = $NaNO_3$ (pag. 171). — Viene dal Cile in grande quantità; cristallizza in prismi rombici anidri: contiene commisto un poco di iodato. Si adopera per preparare il nitrato potassico e l'acido nitrico; ma non può servire per fare la polvere pirica, perchè è un poco igroscopico.

Estrazioni ed usi del nitrato di sodio. — Il materiale grezzo del quale si ricava il nitrato di soda trovasi quasi esclusivamente nel Cile, sotto forma di un minerale colà denominato *caliche* in vasti giacimenti situati al Nord di quello stato. Il contenuto di nitrato di soda nel caliche impiegato per la sua estrazione varia dal 50 al 10 %; i minerali più poveri non sono per ora utilizzati. Le altre sostanze frammiste al nitrato sono cloruro di sodio, solfati di potassio, sodio e calcio, sali di magnesio, ioduro e iodato potassico, oltre a sabbia ed argilla. I giacimenti del caliche in generale non affiorano; ma si trovano a lieve profondità nel sottosuolo (1-3 metri) e se ne ottiene l'affioramento facendo saltare con mine superficiali lo strato di gesso e terra soprastante.

Il clima di tali regioni è caldo e asciuttissimo, la pioggia vi cade in minima quantità, ogni 3-5 anni, ciò che ha permesso la formazione di questi depositi. Tale formazione si crede in generale dovuta a decomposizione di immensi banchi di alghe rimasti all'asciutto; le sostanze organiche azotate, han dato luogo a formazione di acido nitrico, che combinato dapprima con la calce fu in seguito spostato dal solfato sodico presente, secondo lo schema:

$$\underset{\text{nitrato di calcio}}{Ca(NO_3)_2} + \underset{\text{solfato di sodio}}{Na_2SO_4} = \underset{\text{nitrato sodico}}{2\,NaNO_3} + \underset{\text{solfato di calcio}}{CaSO_4}.$$

Tale modo di vedere è confermato dalla presenza di grandi quantità di solfato di calcio e di una quantità minore di composti dell'iodio, di cui, come dicemmo, le piante marine sono assai ricche.

Per l'estrazione anzitutto, si riduce il caliche in frantumi [illegible] per mezzo di mulini e poi lo si scioglie in grandi bollitori [illegible] di ferro contenenti acqua riscaldata da tubi a circolazione di vapore, o col vapore di scappamento fatto condensare nei bollitori stessi.

Così si sciolgono i sali solubili, mentre il solfato di calcio e la terra restano indisciolti. La soluzione satura si fa arrivare in grandi vasche ove col raffreddamento cristallizza la maggior parte del nitrato di sodio: fatta scolare l'acqua madre, le vasche si vuotano dal nitrato che si è cristallizzato e questo si mette ad asciugare all'aperto in grandi mucchi, ciò che può farsi per l'asciuttezza del clima di quelle regioni.

Il nitrato così preparato ha la composizione seguente:

Nitrato sodico	95.0 %
Sale comune	2.0 »
Solfati	0.6 »
Parte insolubile	0.1 »
Umidità ed impurezze	2.3 »

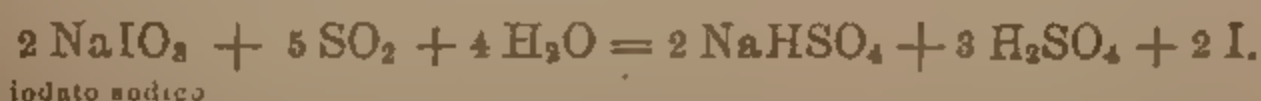
Con una seconda cristallizzazione si può ottenere nitrato bianchissimo e quasi assolutamente puro.

Il nitrato greggio serve in agricoltura per fornire alle piante composti azotati facilmente assimilabili: e nelle fabbriche di acido solforico per ottenere l'acido nitrico necessario alla fabbricazione di quello.

Importazione ital. di nitrato di soda nel 1910 Q.li 611.917 per L. 14.636.000; nel 1915 Q.li 717.298 per L. 18.640.748.

Esportazione dal Cile 1911, circa 2.000.000 di tonnellate.

Dalle acque madri del nitrato di sodio si ottiene cristallizzato prima sal comune, che in generale non conviene trattare a parte, e per una seconda cristallizzazione iodato e ioduro sodico molto impuri, ma che servono bene per la fabbricazione dell'iodio, quando vengano trattati con anidride solforosa, e vapor d'acqua ad alta temperatura. Infatti:

$$\underset{\text{iodato sodico}}{2\,NaIO_3} + 5\,SO_2 + 4\,H_2O = 2\,NaHSO_4 + 3\,H_2SO_4 + 2\,I.$$

La maggior parte dell'iodio, che oggi trovasi in commercio proviene appunto dal trattamento dei residui della fabbricazione del nitrato sodico. Dei tre **fosfati** del sodio (v. pag. 189); il fosfato bisodico o monoacido ($HNa_2PO_4 \cdot 12\,H_2O$) è molto usato. Si prepara dal solfato monocalcico, trattandolo con carbonato di sodio.

L'*ipoclorito*, il *clorito*, il *perclorato*, l'*iodato sodico* ed altri sali di sodio, sono stati descritti a proposito degli acidi da cui derivano.

Solfidrato sodico $= NaHS$. — Forma cristalli scoloriti, e si ottiene dall'idrato sodico coll'acido solfidrico in eccesso:

$$NaOH + H_2S = NaHS + H_2O.$$

Solfuri di sodio. — Il *solfuro* $= Na_2S$ si ottiene trattando il solfidrato con quantità uguale di idrato sodico e cristallizza con 9 mol. di H_2O. Si conosce anche il *tetrasolfuro* $= Na_2S_4$ che si prepara per la unione di zolfo al solfuro precedente, oppure fondendo zolfo con carbonato sodico.

Del **borato di sodio** o **borace** $= Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ abbiamo parlato nel § 176 a pag. 283.

Il **silicato** di sodio è detto *vetro solubile di sodio* e si ottiene fondendo un misto di sabbia silicea (100 p.), solfato sodico (60 p.) e carbone (15-20 p.); ovvero fondendo quarzo in polvere con soda calcinata e carbone.

Se ne prepara una soluzione densa sciropposa, che bisogna conservare fuori del contatto dell'aria, perchè l'anidride carbonica la decompone precipitando acido silicico gelatinoso.

Usasi come mastice pel vetro, porcellana e pietre; per rendere resistenti al fuoco gli oggetti imbevuti di questa soluzione; per *caricare* i saponi e in tintoria come alcali debole.

In Italia se ne produssero nel 1911 circa 4680 tonn. e se ne importarono tonn. 7022, comprese quantità molto minori di silicato di potassio. Le soluzioni a 38-40° B costavano 7-9 L. al quintale.

I sali di sodio colorano la fiamma in giallo anche se in piccolissima quantità. Sono tutti solubili, eccettuato il *piroantimoniato acido* $H_2Na_2Sb_2O_7$), che è, a dir vero, poco men che insolubile.

---

200. **Potassio.** K = 39,10. — Dicemmo già del potassio a pag. 64. Qui vuolsi aggiungere che per prepararlo in grande si riscalda al calore bianco in un recipiente di ferro V. (fig. 157), una mescolanza

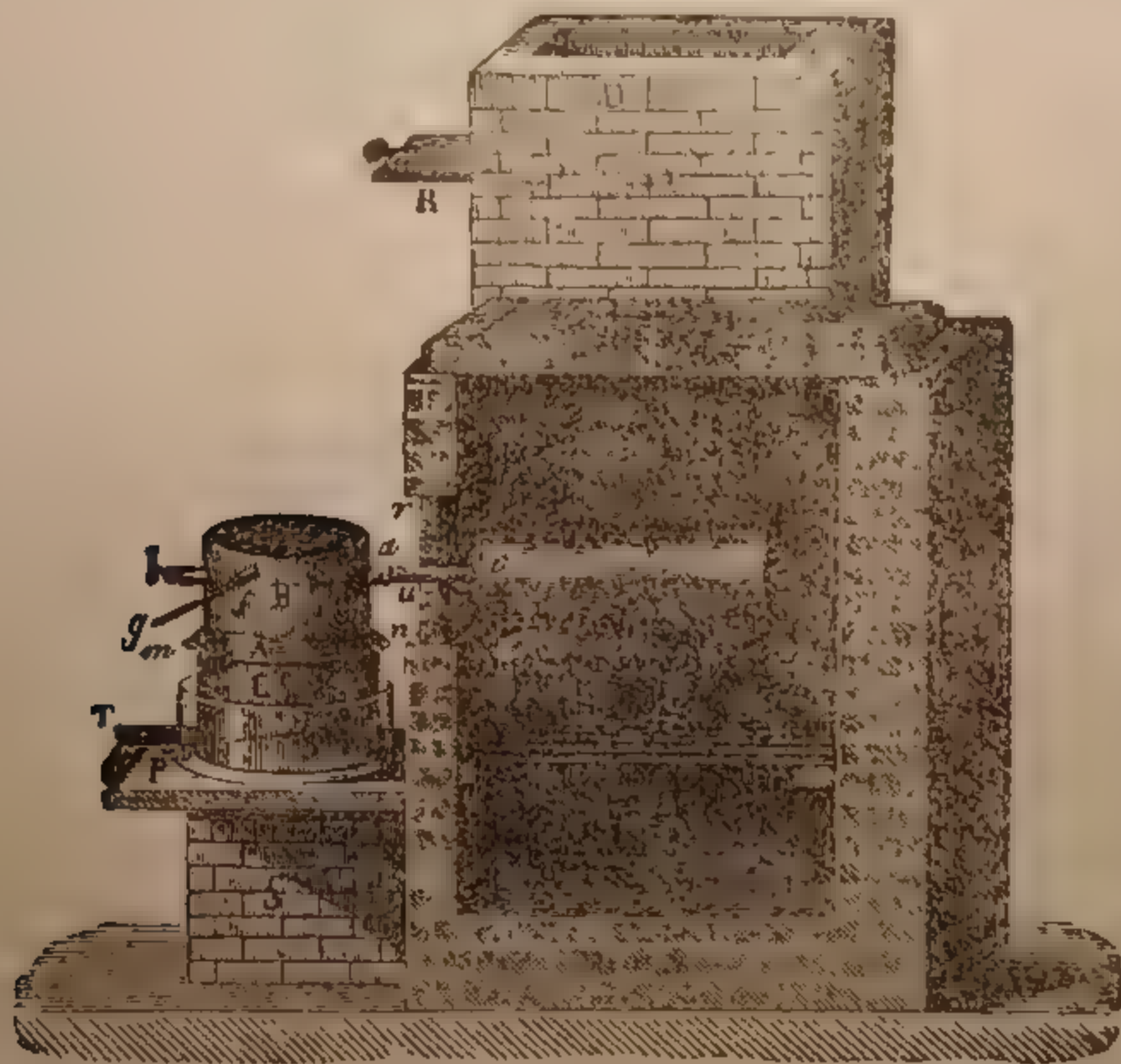
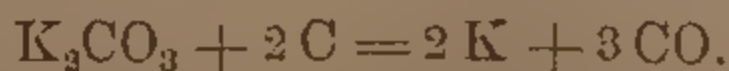



Fig. 157.

di carbonato di potassio e carbone finamente suddiviso, che si ottiene nel miglior modo carbonizzando il tartaro delle botti (vedi acido tartarico). La reazione che avviene è la seguente:

$$K_2CO_3 + 2\,C = 2\,K + 3\,CO.$$

L'ossido di carbonio si svolge allo stato di gas, mentre anche il potassio si volatilizza, ma tosto si condensa, ossia distilla, e si raccoglie sotto il petrolio del recipiente BC.

Industrialmente preparasi (analogamente al sodio) per elettrolisi della potassa caustica fusa, in grandi recipienti di ferro in comunicazione col polo negativo, mentre sul coperchio isolato passa l'anodo. (Processo Castner. V. pag. 312).

È di colore bianco argenteo, e di recente tagliato presenta splendore metallico. Alla ordinaria temperatura è molle come la cera; il

suo peso specifico è a 15° [illegible] 0,87; fonde a 62°,5 e bolle a [illegible] mandando vapori verdi, se è fuori del contatto dell'aria. Scaldato all'aria arde con viva luce violetta, e decompone l'acqua con tale energia che l'idrogeno che si svolge, subito si infiamma.

Il composto più diffuso del potassio e più universalmente conosciuto, dal quale si possono facilmente ottenere tutti gli altri, è il carbonato, noto nel commercio sotto il nome di *potassa*.

201. Composti del potassio. - ***Carbonato neutro potassico*** K_2CO_3. — Si estrae questo composto, per lisciviazione con acqua, dalla cenere comune.

Evaporando la liscivia si ha un residuo salino, che è la comune *potassa*, e che oltre al carbonato potassico di cui è in massima parte formata, contiene altri sali alcalini e in genere tutti i sali solubili della cenere. Per ottenere carbonato potassico puro bisogna sciogliere il prodotto greggio in pochissima acqua fredda; il soluto si lascia alcun poco in riposo, si decanta e si filtra. Il filtrato contiene carbonato, che si ottiene assai puro per cristallizzazione evaporando il liquido. Si prepara industrialmente anche dal cloruro e dal solfato, con metodi analoghi a quelli che furono descritti per la preparazione del carbonato di sodio.

Il carbonato potassico cristallizza in prismi monoclini; è bianco opaco, solubilissimo, deliquescente, insolubile nell'alcol. La sua soluzione concentratissima, lasciata molto tempo a se stessa, può dar luogo a cristalli idrati ($K_2CO_3 . 3\,H_2O$).

Come tutti i carbonati si scompone cogli acidi, e per la reazione si svolge anidride carbonica. Al calore rosso non si decompone. La sua soluzione ha forte reazione alcalina, serve come digrassante; ed è la parte attiva del ranno per fare il bucato; costituisce inoltre la materia prima con cui si prepara gran parte dei composti potassici.

Carbonato acido di potassio $= HKCO_3$. — Facendo gorgogliare anidride carbonica in una soluzione di carbonato neutro potassico si forma il carbonato acido, o bicarbonato, che facilmente cristallizza dalle soluzioni concentrate, perchè meno solubile del carbonato neutro.

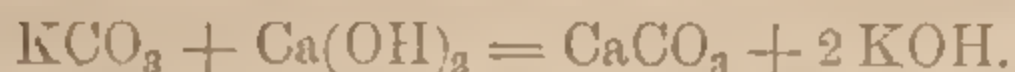
La reazione che avviene si può così rappresentare:

$$K_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2\,HKCO_3.$$

Il carbonato acido non è deliquescente e reagisce appena alcalino. È però poco stabile al calore, e già a 40° perde acqua e anidride carbonica, ritornando carbonato neutro. Tutti i carbonati si comportano analogamente col calore.

Idrato potassico $= KOH$. — Dal carbonato potassico si ottiene su larga scala l'idrato mediante la calce spenta nell'acqua (idrato calcico), messi a reagire insieme con acqua calda in recipiente di ferro o di ghisa. Si forma carbonato di calcio insolubile e idrato potassico, che rimane disciolto nel liquido e che si può avere allo stato solido evaporando la soluzione in capsule di ferro, di nichel o di argento; perchè se di altra materia vengono attaccate per la causticità forte del

composto. La reazione si rappresenta nel modo seguente:

$$KCO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2\,KOH.$$

L'idrato potassico purissimo si ottiene sciogliendo quello preparato come si è detto ora, nell'alcol assoluto, e facendo evaporare poi il solvente fuori del contatto dell'aria (*potassa all'alcol*).

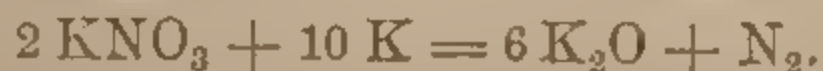
Preparasi industrialmente anche per elettrolisi del suo cloruro.

L'idrato potassico è materia bianca, amorfa, opaca che fonde al calor rosso; avidissima di acqua e quindi deliquescente all'aria; è causticissima, per conseguenza è detta *potassa caustica*, ed assorbe anidride carbonica prontamente dall'aria e dalle mescolanze gassose.

È la base più energica che si conosca, perciò si combina anche cogli acidi più deboli formando sali ben definiti; reagisce con molti sali metallici in soluzione, precipitando da essi gli idrati insolubili.

Reagisce anche con i grassi formando *saponi*. (V. questi, pag. 233).

Ossido potassico $= K_2O$. — Si ottiene scaldando il potassio all'aria secca, ovvero riscaldando insieme potassio e nitrato potassico:

$$2\,KNO_3 + 10\,K = 6\,K_2O + N_2.$$

Si conosce del potassio anche un *perossido* (K_2O_4), che si forma scaldando a lungo l'ossido in corrente d'ossigeno; ha color giallo bruno, coll'acqua forma idrato potassico, acqua ossigenata e ossigeno libero:

$$K_2O_4 + 2\,H_2O = 2\,KOH + H_2O_2 + O_2.$$

Cloruro di potassio $= KCl$. — Trovasi in natura e forma il minerale detto *silvinite*, associato ad altri cloruri forma diversi altri minerali di cui parleremo tra breve (sali di Stassfurt). È cristallizzato in cubi come il cloruro di sodio. Fonde a 730° e ad alta temperatura è alquanto volatile: si scioglie a 0° in 4 parti d'acqua, a 100° si sciolgono 57 parti di sale in 100 di acqua. Come il cloruro di sodio, precipita dalle sue soluzioni concentrate per aggiunta di acido cloridrico, e coi cloruri di molti metalli forma cloruri doppi.

Bromuro potassico $= KBr$. — Si ottiene facendo agire il bromo sull'idrato potassico e riscaldando la massa salina con carbone: si scioglie nell'alcol; serve in medicina e in fotografia.

Ioduro potassico $= KI$. — Si trova nelle ceneri delle piante marine, cristallizza in cubi; è solubilissimo, ed è molto usato in medicina.

Si prepara anche per azione dell'iodio sull'idrato potassico concentrato e caldo secondo la equazione:

$$6\,I + 6\,KOH = KIO_3 + 5\,KI + 3\,H_2O$$

e calcinando poi la massa per convertire l'iodato (che perde l'ossigeno) in ioduro:

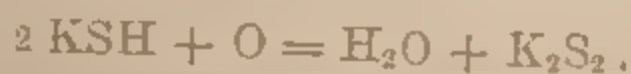
$$2\,KIO_3 = 2\,KI + 3\,O_2.$$

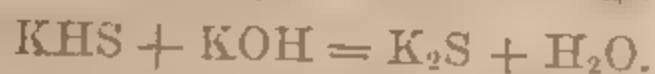
Fluoruro potassico $= KF$. — Cristallizza per raffreddamento dalle sue soluzioni con 2 molecole di acqua; sciolto nell'acqua attacca il vetro. Con acido fluoridrico forma il *fluoridrato* $HF.KF$. (V. pag. 81).

Solfuri e solfidrato potassici. — Con lo zolfo il potassio forma composti, come già più volte abbiamo detto, paralleli a quelli che forma coll'ossigeno: e si può avere un *solfidrato* (KSH) analogo per costituzione all'idrato o idros-

sido (KOH), facendo passare una corrente di idrogeno solforato fino a saturazione attraverso una soluzione di idrato. Questa lascia deporre dei cristalli senza colore, della composizione espressa dalla formola KSH.

La soluzione di solfidrato all'aria diventa gialla per la formazione di bisolfuro (K_2S_2), ossia per l'azione che ha sul solfidrato l'ossigeno dell'aria, secondo che esprime la equazione seguente:

$$2\,KSH + O = H_2O + K_2S_2\,.$$

Mescolando soluzioni equimolecolari di solfidrato ed idrato potassico, si ottiene un monosolfuro (K_2S) di composizione analoga all'ossido.

$$KHS + KOH = K_2S + H_2O.$$

Si prepara questo monosolfuro anche dal solfato riducendolo con carbone. La soluzione di questo composto, senza colore quando è pura, si colorisce in giallo col tempo, lentamente scomponendosi.

Fondendo insieme zolfo e potassa del commercio si ottiene il così detto *fegato di zolfo*, massa bruna-rossastra, che è un miscuglio di solfato potassico con varî polisolfuri potassici (K_2S_3, K_2S_4, K_2S_5) e spesso con altri composti solforati.

Nitrato potassico — KNO_3. — Per azione dell'acido nitrico sul carbonato potassico si ottiene una soluzione che, riscaldata ad ebollizione e concentrata lascia deporre per evaporazione prismi rombici lunghi, facilmente fusibili, solubili nell'acqua, non alterabili all'aria, che rispondono alla formola KNO_3, i quali sono di *nitrato potassico*, o come si dice comunemente di ***salnitro*** o *nitro potassico*.

Trovasi in efflorescenze in alcuni terreni del Cile, del Perù, in Egitto, nelle Indie e specialmente a Ceylan.

Si prepara il nitro facendo putrefare sotto le tettoie sostanze azotate mescolate con terra, calce e cenere ed umettando di tanto in tanto la massa con acqua. Le sostanze organiche contenenti azoto, svolgono in queste condizioni ammoniaca, che a mano a mano che si forma viene ossidata (principalmente per opera di alcuni microrganismi) e convertita in acido nitrico.

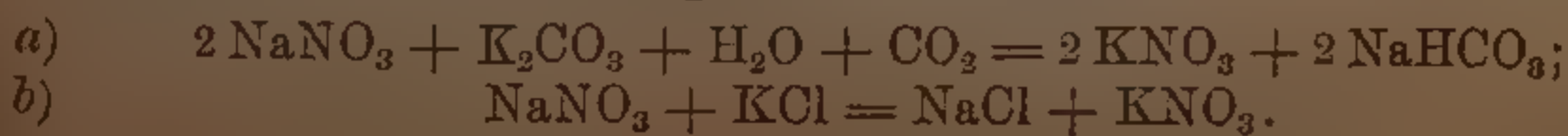
L'acido nitrico si fissa dapprima sulla calce formando nitrato di calcio, questo poi venendo a contatto col carbonato potassico dà luogo a formazione di carbonato di calcio insolubile e di nitrato potassico che, essendo solubile, si può ottenere per lisciviazione e successiva evaporazione e cristallizzazione:

$$Ca(NO_3)_2 + K_2CO_3 = 2\,KNO_3 + CaCO_3\,.$$

Il processo di fabbricazione del nitro ora accennato dicesi *nitrificazione*, e *nitriere* diconsi i luoghi ove sono ammassate le sostanze che dànno luogo alla produzione del nitro.

La maggior parte del salnitro si prepara però dal *nitro del Cile*, che è *nitrato sodico* ($NaNO_3$), dal quale per via di doppia scomposizione con carbonato potassico in presenza di acido carbonico in eccesso, ovvero con cloruro potassico (in soluzioni concentrate calde), si può preparare il nitrato potassico (*nitro di conversione*). Ai due processi di preparazione indicati corrispondono le reazioni:

a) $$2\,NaNO_3 + K_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2\,KNO_3 + 2\,NaHCO_3;$$

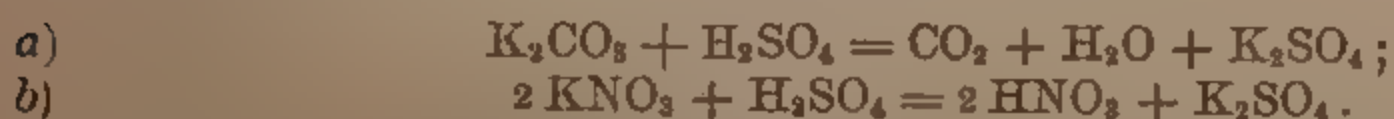
b) $$NaNO_3 + KCl = NaCl + KNO_3\,.$$

Il carbonato acido di sodio ed il cloruro sodico, che si formano nei due casi, sono meno solubili del nitrato e si depositano poco a poco colla concentrazione della soluzione, finchè rimane disciolto solo il nitrato potassico.

Il salnitro si scioglie nell'acqua nella proporzione di 13,29 % a 0°, e di 247 % a 100°; fonde a 238°, a temperatura più elevata perde ossigeno e si converte in nitrito potassico (KNO_2). Proiettato sui carboni accesi *deflagra*, cioè avviva la combustione del carbone con proiezione di particelle incandescenti e leggiero scoppiettio. Il carbone brucia unendosi coll'ossigeno del nitro, e si forma carbonato potassico, mentre l'azoto si sviluppa in parte allo stato libero. La reazione avviene con violenza, e la *polvere da sparo* deve le sue proprietà esplosive a consimili azioni chimiche.

Polvere pirica. — La polvere pirica è un miscuglio intimo di zolfo, carbone e nitrato potassico. Lo zolfo scaldato a contatto col salnitro, che ad alta temperatura può cedere molto ossigeno, si accende ed arde vivacemente: così pure fa il carbone. La mescolanza, contenendo l'ossigeno necessario alla completa combustione dello zolfo e del carbone, può ardere anche in spazio chiuso. I gas che si svolgono in questa combustione sono in grande quantità e producendosi in un attimo ed in spazio ristretto, spiegano forza espansiva così grande da produrre esplosione e detonazione. La scomposizione finale della polvere pirica può esprimersi (v. anche a pag. 323) con una sola e complessiva reazione concepita così:

$$2\,KNO_3 + S + 3\,C = K_2S + 3\,CO_2 + N_2\,.$$

Solfato potassico $= K_2SO_4$. — Mediante acido solforico, dal carbonato e dal nitrato potassico si può ottenere il solfato:

a) $$K_2CO_3 + H_2SO_4 = CO_2 + H_2O + K_2SO_4\,;$$
b) $$2\,KNO_3 + H_2SO_4 = 2\,HNO_3 + K_2SO_4\,.$$

Questa ultima equazione è quella che esprime ciò che avviene nella ordinaria preparazione dell'acido nitrico (pag. 166) ed infatti si ottiene il solfato potassico come residuo della preparazione dell'acido nitrico. Questo sale trovasi abbondante in natura, specialmente misto a solfato di magnesio, nei sali di Stassfurt.

Il solfato potassico è un sale cristallizzato anidro, solubile nell'acqua, insolubile nell'alcol, neutro alle carte reattive.

Solfato acido potassico $= HKSO_4$. Qualora si faccia agire una molecola di acido solforico sopra una di solfato potassico neutro, si ottengono due molecole di questo solfato acido o bisolfato:

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2\,HKSO_4\,.$$

Si ottiene anche esso come residuo della preparazione dell'acido nitrico quando si adopra acido solforico e nitro nel rapporto di 1 molecola di nitrato e 1 di H_2SO_4. È cristallizzabile; fonde a 200° perdendo acqua e trasformandosi in *pirosolfato* e ad alta temperatura si decompone finalmente in solfato neutro, anidride solforosa e ossigeno. Arrossa la carta azzurra di laccamuffa. Fuso cogli ossidi metallici li attacca energicamente convertendoli in solfati.

Ipoclorito potassico $= KClO$. — Quando il cloro reagisce sopra una soluzione diluita e fredda di idrato potassico, si forma *ipoclorito* insieme a cloruro potassico: (v. pag. 82)

$$2\,KOH + Cl_2 = KCl + KClO + H_2O\,.$$

Si prepara per elettrolisi dalle soluzioni di cloruro potassico [illegible] fredde, in modo che il cloro svolgentesi all'anodo reagisca colla potassa, [illegible] si forma al catodo.

L'ipoclorito non si conosce che in soluzione, e forma la così detta *acqua [illegible] di Javelle*, adoperata per imbiancamento, a causa del cloro che facilmente può svolgere.

Clorato potassico $= KClO_3$. — Abbiamo imparato a conoscere questo sale fino dalla preparazione dell'ossigeno, per ottenere il quale è spesso adoperato. Si prepara facendo agire il cloro a caldo sull'idrato potassico; v. pag. 84.

Il clorato poco solubile, si depone nel liquido in lamine romboidali senza colore.

Ora si ottiene più facilmente per elettrolisi di soluzioni concentrate e calde di cloruro potassico.

Si scioglie nell'acqua fredda nella proporzione di circa 5 %. Fonde a 340°, e a una più elevata temperatura perde per parte del suo ossigeno convertendosi in perclorato. Insistendo col calore anche il perclorato si scompone, e lascia svolgere tutto l'ossigeno che contiene: (v. pag. 84)

$$KClO_4 = KCl + 2\,O_2$$

Per questa proprietà di cedere facilmente ossigeno, il clorato misto con sostanze combustibili esplode. Si può preparare infatti una polvere da fuoco con clorato potassico (invece di nitrato) che è più esplosiva della polvere pirica ordinaria, perchè da essa si svolge maggior quantità di gas; ma ha l'inconveniente di corrodere l'acciaio.

Produzione ed usi. — Ora nell'industria si prepara principalmente per elettrolisi di soluzioni alcaline concentrate e calde di cloruro potassico, fra anodi formati da lastre di platino iridiato (o da ossido ferrico fuso) e catodi di una lega di ferro e nichel, rivestiti di amianto per facilitare lo sviluppo dell'idrogeno. Con questo processo si prepararono in Europa nel 1900 circa 90.000 quintali di questo sale al prezzo di circa L. 80 al quintale. In Italia abbiamo una fabbrica importante (D.r Rossi) a Legnano, che nel 1911 ne produsse circa 5000 quintali. Usasi per la fabbricazione dei fiammiferi svedesi, per fuochi d'artificio, capsule fulminanti, e in tintoria, come ossidante. È pure usato in medicina. Nel 1915 la produzione italiana fu di Q.li 6980 oltre a 2360 di clorato di sodio.

Come il clorato si ottengono l'***iodato*** $= KIO_3$ e il ***bromato potassico*** $KBrO_3$. Si conoscono anche il ***perclorato*** $KClO_4$ impiegato per fuochi d'artifizio e per esplosivi, e il ***periodato*** $= KIO_4$ di poca importanza pratica.

Fosfati potassici. — Il *fosfato tripotassico* $= K_3PO_4$ cristallizza in aghi solubilissimi: assorbe anidride carbonica dall'aria.

Il *fosfato bipotassico* o *monoacido* HK_2PO_4 cristallizza difficilmente. Il *fosfato monopotassico* o *biacido* $= H_2KPO_4$ forma prismi solubili. Si conoscono bene il pirofosfato ed il metafosfato, non che gli arseniati e gli antimoniati. Fra questi merita menzione il *piroantimoniato acido* $H_2K_2Sb_2O_7$, assai solubile usato per la ricerca dei sali sodici (v. pag. 200).

Silicati di potassio. — Fra i silicati potassici il più importante è l'ordinario *vetro solubile*, di cui non si può dare formola, perchè è probabilmente una mescolanza di diversi silicati e quindi non ha sempre la medesima composizione. Si ottiene fondendo insieme p. 1 di carbonato potassico con parti 1 ½

[illegible]

I sali di Stassfurt. — [illegible] culture intensive.

I principali minerali potassici contenuti nei giacimenti di Stassfurt sono la *carnallite*, cloruro doppio di potassio e magnesio, la *silvina* o *silvinite* cloruro di potassio, la *kainite* e la *schönite*, solfati doppi di potassio e magnesio con cloruro di magnesio, di sodio ed altre impurità. In prossimità del luogo d'origine alcuni di questi minerali (segnatamente la kainite) sono impiegati come concime direttamente; a grandi distanze però non converrebbe pagare il prezzo di trasporto ai costituenti inutili allo scopo cui sono destinati, e perciò si preparano i *sali concentrati*; ossia il cloruro e il solfato potassico di relativa purezza 75-90 %.

Per dare un'idea della grande importanza di questi giacimenti riferiremo la produzione di questi sali negli ultimi anni:

	Produzione tonn. (1909)	Valore in migliaia di marchi	Produzione tonn. (1910)	Valore in migliaia di marchi
Kainite	3.181.349	44.743	4.249.667	53.395
Altri sali potassici	3.860.685	36.921	4.062.004	37.962.

Mentre solo venti anni fa la produzione totale oltrepassava di poco 1.000.000 di tonnellate, nel 1904 oltrepassò i 4 milioni di tonnellate e nel 1912 superò 11.000.000 di tonnellate per il valore di L. 220 milioni. Recentemente si sono scoperti importanti giacimenti di sali potassici in Alzazia.

Tutti i sali potassici colorano la fiamma in violetto. La maggior parte di essi è solubile nell'acqua, e senza colore.

Dei sali finora citati sono poco solubili il fluosilicato ed il perclorato; tali sono anche cloroplatinato e il tartarato acido.

---

202. Altri metalli alcalini. - **Litio.** Li = 6,94. — Il litio è un metallo, i composti del quale sono diffusi assai, trovandosi in piccola quantità nelle ceneri delle piante, in alcuni minerali (*lepidolite*, *trifilina*, *ambligonite*) e in alcune acque naturali minerali.

Il metallo si ottiene dal suo cloruro, per via elettrolitica. È di color bianco argentino ed è la sostanza solida più leggiera che si conosca, poichè la sua densità è = 0,59; fonde a 180°. All'aria secca non si altera, ma la umidità lo fa ossidare prontamente. Esso scompone l'acqua a temperatura ordinaria con energia minore del sodio.

I composti del litio sono somiglianti a quelli del sodio. L'ossido dicesi *litina*; soltanto nel 1817 si conobbe per la prima volta la esistenza di questa base per opera di Arfvedson. L'idrato è assai solubile in acqua ed ha reazione fortemente alcalina.

Le formole dei composti più noti sono le seguenti:

ossido di litio	= Li_2O	solfato di litio	= Li_2SO_4
idrato »	= $LiOH$	carbonato »	= Li_2CO_3
cloruro »	= $LiCl$	fosfato »	= Li_3PO_4.

Di questi, il carbonato e il fosfato sono poco solubili nell'acqua, e in ciò il litio si differenzia dagli altri metalli alcalini, per avvicinarsi alquanto ai metalli alcalino-terrosi.

Tutti i composti del litio colorano intensamente la fiamma in rosso.

Rubidio. $Rb = 85,45$. — Meta[illegible] si ottiene con met[illegible]lo simil[illegible] a [illegible]ello usato per il litio, o distillando i[illegible]to col magnesio. È di colore bianco giallognolo; ha il peso spec. $= 1$[illegible]; [illegible].5 al calore rosso produce vapori azzurro verdastri che [illegible] in violetto. Questa fiamma osservata allo spettroscopio mostra due [illegible]iche righe rosso cupe onde il suo nome. I suoi [illegible] [illegible]ogia con quelli del potassio e sono isomorfi con quelli. Il suo ossido [illegible] e scaldato con corrente di ossigeno o per lungo tempo all'aria si t[illegible]rma in periossido Rb_2O_4.

L'idrato $Rb.OH$ è base assai [illegible]ica. Il solfato Rb_2SO_4 forma coi solfati di allum[illegible]o, cromo [illegible] [illegible] formano cogli alogeni anche composti di tipo MBr_3 ed MBr_5.

Cesio. $Cs = 132$[illegible]. — [illegible] ma sempre in quant[illegible]tà piccol[illegible]ma; si tro[illegible] *polluce*, e in alcune [illegible]. Ha colore [illegible] argenteo; peso spec. [illegible] 2,4 punto di fusione 26°,5 e bolle a 270°. [illegible] suoi sali [illegible] a quelli di [illegible]; ma sono anche meno solubili, e colorano la fiamma in celeste. Si conoscono, il *cloruro* $= CsCl$, il *carbonato neutro* Cs_2CO_3 in cristalli [illegible]escenti; e il *carbonato acido* $= CsHCO_3$ in grossi prismi inalterabili all'aria.

Il rubidio e il cesio furono scoperti nel 18[illegible] da Bunsen e Kirchhoff con l'analisi spettrale; il primo metallo fu ricavato in piccola quantità da 150 chilogr. di lepidolite di Sassonia, [illegible] dalle acque madri delle saline di Durckheim (9 gr. di cloruro di rubidio e [illegible] gr. di cloruro di cesio da 240 kg. di acque madri).

203. Sali ammonici. - ***Cloruro ammonico*** — NH_4Cl. — Aggiungendo alla soluzione di ammoniaca acido cloridrico fino a saturazione, si ottiene disciolto questo sale, che per evaporazione cristallizza in forme monometriche associate, e talvolta disposte in modo da rassomigliare alle barbe di una penna. L'acido si unisce direttamente all'ammoniaca formando un composto di addizione. (Vedi pag. 180.)

Esiste questo composto (conosciuto già da tempo antico col nome di *sale ammoniaco*) in natura, in località vulcaniche, e si preparava anticamente dallo sterco secco di cammello specialmente in vicinanza dell'oasi di *Giove Ammone*, in Egitto (da cui appunto il nome di *ammoniaca*). Oggi si ottiene una grande quantità, dalle acque di lavatura del gas illuminante (pag. 227), facendone svolgere l'ammoniaca, che si raccoglie in una soluzione di acido cloridrico. La soluzione evaporata fornisce il sale, che si può poi purificare per sublimazione.

Il cloruro ammonico è solubilissimo nell'acqua, la sua soluzione è neutra alle carte reattive. Evaporando la soluzione si svolge un poco di ammoniaca, e la soluzione rimane acida. Riscaldato non fonde, ma può sublimare; o per meglio dire si dissocia nelle parti riscaldate per riformarsi sulle pareti fredde del recipiente.

La densità teorica del suo vapore sarebbe $= 26,7$ ($H_2 = 1$); corrispondente al peso molecolare 53,4. Invece la densità del suo vapore a $+ 251°$ è precisamente 13,35 e il suo peso molecolare da quella dedotto risulterebbe $= 26,7$ ossia la metà del valore teorico. Bisogna ammettere per spiegare ciò, che il volume del vapore del sale ammonico a $+ 250°$ sia doppio del normale, cioè che allo stato di vapore si decomponga dissociandosi (vedi § 54, pag. 97). Ciò è confermato dal fatto, che dal vapore di cloruro ammonico si separano per diversa diffusibilità attraverso ad un setto poroso, NH_3 e HCl.

Il cloruro di ammonio forma sali doppî con varî cloruri metallici; è adoperato nella fabbricazione dei colori, nella stampa dei tes-

siti, per le pile dei campanelli elettrici, nella saldatura dei metalli, nella preparazione della latta, ecc.

L'ammoniaca nella formazione del cloruro di ammonio, si comporta esattamente come una base alcalina, e le proprietà del cloruro ammonico ravvicinano singolarmente questo composto ai cloruri di sodio e di potassio. Il comportamento dell'ammoniaca è identico anche di fronte agli altri acidi, e l'analogia colle basi alcaline risulterà anche più evidente, se si pensi che tali proprietà esistono specialmente nella sua soluzione acquosa, che può quindi considerarsi come ***idrato ammonico*** ($NH_3 + H_2O = NH_4.OH$) contenente l'ione OH'.

L'idrato ammonico è base forte, alcalina, caustica.

Gli idrossidi metallici insolubili si precipitano per mezzo della soluzione di ammoniaca in pari modo che colle soluzioni degli idrati potassico e sodico, e ciò prova che l'idrato ammonico contiene l'ione OH'.

I sali ammonici conducono bene la corrente elettrica e il catione in essi contenuto è il gruppo atomico complesso NH_4, che si comporta come un metallo.

Decomponendo il cloruro ammonico colla corrente elettrica, facendo funzionare da polo negativo del mercurio, questo si rigonfia e si amalgama. Del pari trattando una soluzione molto concentrata di cloruro ammonico con amalgama di sodio, si ottiene un'amalgama voluminosa, instabile, a cui si attribuisce la composizione: — $(NH_4)_2Hg$, e che dicesi amalgama di ammonio, ammettendo la esistenza del radicale *ammonio* (NH_4) monovalente; il quale però non si è potuto isolare finora perchè detta amalgama si scompone facilmente in ammoniaca, idrogeno e mercurio.

Nei sali d'ammonio l'azoto si comporta come elemento pentavalente. Con la teoria dell'ammonio, immaginata da Ampère e svolta da Berzelius, si spiega bene la costituzione del cloruro ammonico e degli altri composti dell'ammoniaca cogli acidi. È certo infatti, che il gruppo NH_4 in questi composti funziona come *catione* monovalente, e permette di rappresentare i sali dell'ammoniaca, non più come composti molecolari e di addizione ($NH_3.HCl$), ma come combinazioni atomiche per es. NH_4Cl, o $(NH_4)_2SO_4$, come veri sali, quali si mostrano nelle loro somiglianze coi sali dei metalli alcalini.

Nitrato ammonico = NH_4NO_3. — Si prepara per unione dell'acido nitrico con ammoniaca: è un sale isomorfo col nitrato potassico, solubile, fusibile a 200°, e decomponibile a più elevato calore in ossido nitroso e acqua (§ 96).

È adoperato nei miscugli frigoriferi, assorbendo molto calore nello sciogliersi.

Solfato ammonico = $(NH_4)_2SO_4$. — Si ottiene facendo arrivare l'ammoniaca gassosa (ottenuta per distillazione delle acque ammoniacali del gas) in una soluzione concentrata di acido solforico. Cristallizza in prismi monoclini isomorfi col solfato potassico: è solubile nell'acqua. Fonde a 140°, e a 280° si scompone parzialmente in ammoniaca e solfato acido. La scomposizione continua poi in azoto, ammoniaca, acqua, e solfato ammonico, che si volatilizzano. Forma sali doppi coi solfati metallici, ed è usato in agricoltura, come ottimo concime azotato, agli stessi scopi del nitrato di sodio. L'importanza di questo composto per il nostro paese può facilmente desumersi dai dati seguenti:

Produzione del solfato ammonico		(Italia)	Importazione
anno	1896	tonn. 1.500	?
»	1902	» 2.200	4.423
»	1906	» 4.820	9.732
»	1911	» 8.705	20.320
»	1915	» 14.699	7.601.

Esiste anche un *solfato acido* NH_4HSO_4 solubile, deliquescente, a reazione acida e per ora di poca o punta importanza.

Carbonato ammonico — $(NH_4)_2CO_3$. — Il carbonato ammonico del commercio non è quello rappresentato dalla formola data qui. Esso è in commercio sotto il nome di *sesquicarbonato* ed è ottenuto industrialmente scaldando al rosso un miscuglio di cloruro (o solfato) ammonico e carbonato di calcio in pentole di ferro. Si sublima allora il carbonato nei cappelli o coperchi delle pentole, in masse bianche, dure, cristalline, di composizione non sempre costante, che generalmente corrisponde a una mescolanza del carbonato neutro e del carbonato acido, e potrebbe rappresentarsi così: $(NH_4)_2CO_3 \cdot 2HNH_4CO_3$.

Questo sesquicarbonato è volatile, manda forte odore di ammoniaca, reagisce alcalinamente alle carte, ed è ben solubile nell'acqua. La soluzione evaporando si impoverisce del sale, che si volatilizza.

Trattando il sesquicarbonato in soluzione concentrata con corrente di anidride carbonica, si ottiene in polvere cristallina il carbonato neutro $(NH_4)_2CO_3$ cristallizzabile in seno alla soluzione stessa.

Solfuro ammonico — $(NH_4)_2S$. — Si prepara per azione diretta dell'idrogeno solforato sulla ammoniaca: ma occorre dividere prima la soluzione di ammoniaca in due parti, saturarne una con gas idrogeno solforato ed aggiungervi poi la seconda porzione. Se è preparato per diretta combinazione dell'H_2S ed NH_3 gassosi a temperatura molto bassa, può aversi come una massa bianca cristallina, molto instabile: la sua soluzione col tempo diviene gialla.

Solfidrato ammonico — NH_4HS. — Si prepara saturando la soluzione di ammoniaca con corrente di idrogeno solforato: la soluzione sua, gialla per la presenza di polisolfuri, è usata comunemente nell'analisi chimica come quella del solfuro. Il solfidrato con l'ammoniaca dà origine a solfuro ammonico:

$$(NH_4)HS + NH_3 = (NH_4)_2S$$

ed è questa la ragione per cui per preparare il solfuro, occorre trattare il solfidrato con una quantità di ammoniaca uguale a quella occorsa nella sua preparazione.

Fosfati d'ammonio. — Il fosfato triammonico $(NH_4)_3PO_4$ si separa cristallino mescolando soluzioni concentrate di acido fosforico e ammoniaca; scaldato perde NH_3 e convertesi in sale biammonico $(NH_4)_2HPO_4$; anche questo sale quando si faccia bollire la sua soluzione perde NH_3 e forma il sale primario $(NH_4)H_2PO_4$.

Il più noto e più di frequente impiegato dei sali di questa specie è il **fosfato sodico ammonico** $NH_4NaHPO_4 \cdot 4\,H_2O$, detto comunemente *sale di fosforo*. Esso forma grandi prismi incolori, che per riscaldamento fondono, perdono NH_3 ed H_2O, formando una massa vetrosa di metafosfato sodico $NaPO_3$. Questa massa vetrosa scioglie gli ossidi metallici colorandosi variamente e se ne fanno col filo di platino delle *perle*, analoghe alle *perle di borace*, a scopo di ricerche analitiche.

204. **Analogie fra i sali ammonici e i sali dei metalli alcalini.** — Abbiamo già veduto che pressochè tutti i sali ammonici sono isomorfi coi corrispondenti sali potassici e sodici. All'isomorfismo si uniscono molti altri caratteri di somiglianza; così tutti i sali ammonici ricordati sono solubili, come quelli dei metalli alcalini; hanno reazione alcalina il carbonato e tutti i sali formati con acidi deboli, sono neutri tutti gli altri. Il solfato e il cloruro ammonico, come quelli di potassio, hanno tendenza a formare coi varî sali metallici sali doppî, e questi sali doppî sono fra loro isomorfi: notissimi fra tutti sono l'allume ammoniacale, o solfato di alluminio ed ammonio: $Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 \cdot 24\,H_2O$ isomorfo coll'allume potassico, e i cloruri doppî di ammonio e magnesio, e di ammonio e zinco, analoghi ai corrispondenti composti del potassio, ecc.

I sali ammonici colorano la fiamma in giallo; dalle loro soluzion con cloruro di platino precipita il cloroplatinato ammonico (v. questo), le stesse soluzioni bollite con soda o potassa svolgono ammoniaca.

205. **Riepilogo del gruppo dei metalli alcalini.** — Evidenti risaltano le analogie fra i metalli alcalini ora studiati. Sono tutti metalli leggieri, facilmente ossidabili all'aria, che decompongono l'acqua anche a freddo e formano idrati, che sono tutte basi energiche. L'ossido normale è sempre del tipo M_2O; formano anche dei *perossidi*, ma questi trattati cogli acidi dànno gli stessi sali dell'ossido normale svolgendo l'ossigeno eccedente o formando acqua ossigenata. I sali di questi metalli sono quasi tutti facilmente solubili in acqua: lo sono meno degli altri (oltre quei pochi che furono di volta in volta indicati per ciascun metallo) i perclorati e i cloroplatinati.

206. **Regole generali per la preparazione dei sali.** — Da quanto abbiamo ora esposto circa i sali del sodio e del potassio, possiamo riepilogare i seguenti criterî generali. Per preparare i sali se si possiede il metallo, questo può essere direttamente attaccato dagli acidi. Per i metalli alcalini la reazione sarebbe però troppo vivace, per altri metalli può essere troppo lenta o mancare affatto.

Se si può avere facilmente il carbonato, questo trattato coll'acido di cui si vuol preparare il sale (purchè l'acido sia più energico dell'acido carbonico), svolge CO_2 e forma il sale corrispondente:

$$Na_2CO_3 + H_3PO_4 = Na_2HPO_4 + CO_2 + H_2O.$$

In genere i sali formati da un acido debole o volatile, trattati con un acido più energico, dànno il sale corrispondente.

Se il sale è insolubile o poco solubile si prepara per doppia decomposizione; così p. es.: il perclorato potassico:

$$KNO_3 + NaClO_4 = NaNO_3 + KClO_4.$$

I sali si possono anche preparare per azione dell'acido sull'ossido del metallo, in modo analogo a quello che abbiamo veduto nello studiare l'azione sugli ossidi, degli acidi cloridrico, solforico ecc.

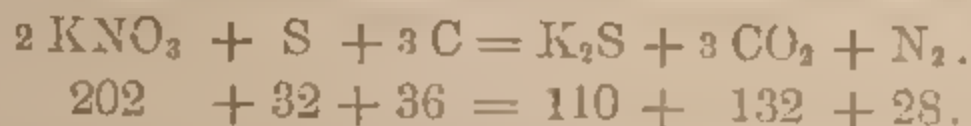
Finalmente se vogliasi il sale di un acido molto debole, si tratterà questo coll'idrato del metallo e si avrà sempre la reazione:

$$H^{\cdot} \ldots . A' + M^{\cdot} \ldots OH' = M^{\cdot} \ldots A' + H_2O.$$

Nel parlare della fabbricazione della soda, abbiamo avuto un'idea delle difficoltà che si hanno per preparare un sale solubile formato da acido debole (Na_2CO_3), partendo da un sale formato da un acido energico (NaCl); difficoltà che si possono superare con varî artifici di cui sarebbe assai più difficile dare le regole generali, ma che ad ogni modo non si compiono senza *somministrazione di energia*, essendo reazioni *endotermiche*.

ESERCIZI E PROBLEMI. — *Qual'è il volume di gas, misurato a* [illegible] *di pressione che si sviluppa nell'accensione di un chilogrammo di p*[illegible]

Incendiando la polvere da sparo si sviluppa tutto l'azoto del nitrato potassico, e il carbone si converte in anidride carbonica. Fra le varie reazioni che accadono nella combustione della polvere da sparo, una di quelle che meglio può approssimativamente rappresentare la reazione complessiva è la seguente:

$$2\,KNO_3 + S + 3\,C = K_2S + 3\,CO_2 + N_2 .$$
$$202 \quad + 32 + 36 = 110 + \quad 132 + 28 .$$

Da questa equazione si desume che 270 gr. di polvere da sparo sviluppano 28 gr. di azoto; perciò chilog. 1 di polvere ne svilupperà $\frac{28 \times 1000}{270}$ = gr. 103,7 che allo stato gassoso occuperanno un volume = litri 82,8.

Infatti 28 grammi di azoto occupano un volume di litri 22,4; e perciò abbiamo

$$28 : 22{,}4 :: 103{,}7 : x \qquad \text{ed} \qquad x = 82{,}8.$$

E poichè ad ogni molecola N_2 corrispondono $3\,CO_2$; moltiplicando per 3 il volume dell'azoto, si trova quello dell'acido carbonico = 248,4 litri; e sommando l'uno coll'altro si ha il volume totale di 248,4 + 82,8 = 331,2 litri.

Per conseguenza nella combustione di 1 chilogr. di polvere si producono litri 331,2 di gas.

Si intende però che nell'atto della combustione della polvere il loro volume è molto maggiore per la elevata temperatura, e perchè a causa di questa, anche il solfuro potassico è volatilizzato.

Quesiti da risolvere. — *a*) Quanta potassa caustica solida si può ottenere da chilog. 1,672 di carbonato potassico?

b) Per preparare gr. 700 di ioduro di potassio, quanto iodio e quanta potassa caustica occorreranno?

c) Qual sarà il volume dei gas sviluppati dalla combustione di 75 gr. di polvere da guerra, considerandoli a 20° e 750 m.m. di pressione?

d) Qual volume d'azoto si svilupperà dalla combustione di 195 gr. di polvere da guerra?

e) Quanto carbone e quanta calce devono essere uniti a 250 kg. di solfato sodico anidro, per produrre la soda artificiale col processo di Leblanc? E quanto di ognuna delle tre sostanze occorre per ottenere 100 kg. di soda artificiale?

Si calcolino le quantità *teoriche* e si confrontino con quelle usate nella pratica (v. pag. 314) determinandone l'eccesso.

f) Da 400 kg. di cloruro di sodio, quanto acido cloridrico commerciale con 20°/₀ di HCl si può ottenere? E quanto solfato di sodio si formerà?

g) Quanta soda artificiale si ottiene col processo Leblanc, da 213 kg. di solfato di sodio anidro? (Si supponga il rendimento teorico).

XVII. Il gruppo del Rame (Rame - Argento - Oro)

Gli elementi compresi in questo capitolo appartengono pure al 1° gruppo della classificazione di Mendelejeff, ma si discostano talmente dai metalli alcalini, da doverne fare un sottogruppo completamente distinto da quelli,

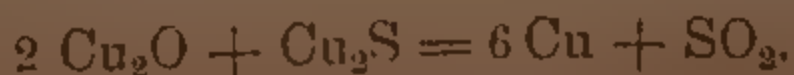
207. **Rame.** Cu = 63,57. — Si estrae il rame dai suoi minerali, che sono per la maggior parte solforati, mediante un procedimento lungo e laborioso. I principî su cui riposa la metallurgia del rame sono i soliti che presiedono a questa sorta di operazioni, e cioè torrefazione all'aria per dissolforare, e riduzione successiva degli ossidi con carbone.

Non basta però una sola torrefazione e una sola riduzione per ottenere il rame metallico, per la difficoltà che vi è ad eliminare totalmente lo zolfo e a separare il rame dagli altri metalli che lo accompagnano, fra cui primeggia il ferro.

Il più comune minerale di rame, la *calcopirite* ($CuFeS_2$), è per lo più la materia prima impiegata per la sua estrazione. Il minerale purificato dapprima con mezzi meccanici e poi polverizzato, viene arrostito in forni a corrente d'aria (se si utilizza l'SO_2) ovvero in mucchi all'aria libera; così una gran parte dei solfuri sono convertiti in ossidi o in solfati. Il prodotto ottenuto si fa fondere con sabbia silicea e carbone, in tal modo gran parte del ferro si converte in silicato e passa nelle scorie, che vengono separate. Si ha così la *metallina grezza* con circa 35 % di rame. L'operazione si ripete più volte fino a che il ferro sia completamente eliminato; allora il miscuglio di ossido e solfuro di rame rimasto (*metallina concentrata*), viene calcinato a lungo in forni a riverbero, tenendo la massa agitata con ferri a mano o con congegni meccanici. Si ha così il metallo, ma non ancora sufficientemente puro.

Il rame è ancora nero quando contiene solo 5 % di zolfo e di metalli estranei. Il rame nero, per fusione lungamente prolungata in forni a riverbero è convertito in rame rosetta, o rame rosso, fragile, da cui poi per un trattamento con carbone si ottiene il rame rosso abbastanza puro.

Nella grande metallurgia del rame come si pratica in America, il minerale viene fuso in forni speciali formati da pareti in acciaio raffreddate da una corrente d'acqua (*water-jacket*) e la *metallina concentrata* che se ne ricava viene trattata in *convertitori*, simili a quelli di cui parleremo per l'acciaio. In tali convertitori la massa fusa è traversata da un forte getto d'aria, che ossida il rame; l'ossido reagisce poi col solfuro giusta l'equazione:

$$2\,Cu_2O + Cu_2S = 6\,Cu + SO_2.$$

Oggi si procede anche alla raffinazione del rame con procedimento elettrolitico, che è molto semplice ed economico, specialmente quando non si abbia a buon mercato molto combustibile.

Per eseguire questo processo si appendono in un bagno di solfato di rame, acido per acido solforico, delle sottili lastre di rame puro, dette *matrici*, alternate con grosse lastre di rame greggio. Mettendo le lastre di rame puro in comunicazione col polo negativo, e quelle di rame grezzo in contatto col polo positivo della corrente, si ha una deposizione di rame purissimo al polo negativo. Infatti gli altri metalli ed impurità contenute nel rame greggio o restano in soluzione o si depongono allo stato di polvere, e da queste polveri si possono ottenere talvolta notevoli quantità di argento e di oro.

Il rame presenta un color rosso chiaro, è assai tenace, ma non molto duro, molto duttile e flessibile. In fogli sottilissimi per trasparenza è di color verde. Il suo peso specifico è = 8,94; fonde a 1015°.

Il rame si scioglie negli acidi energici, più facilmente se la sua superficie è alcun poco ossidata. L'acido cloridrico però non lo intacca, l'acido nitrico lo scioglie anche a freddo svolgendo ossido nitrico (pag. 171). Anche l'ammoniaca scioglie il rame per lunga agitazione (a contatto dell'aria) con esso, colorandosi di azzurro.

Leghe del rame. — Il rame forma con molti metalli leghe importanti.

Argento e oro formano col rame leghe, che costituiscono l'oro e l'argento commerciali, quali si usano per monete e per oggetti di ornamento. L'argento e l'oro monetati contengono dal 10 al 25 % di rame, contro al 90-75 % dell'altro metallo.

Rame e zinco formano l'*ottone*, il *tombach*, la falsa *foglia d'oro*, ecc. Le proporzioni fra i due metalli possono variare grandemente; l'ottone ordinario contiene 65 % di rame e 35 % di zinco. Aggiungendo all'ottone 10 % di stagno si ottiene il bronzo da statue, o bronzo dorato. Il vero *bronzo* è una lega di rame e stagno, durissima, grigia che secondo le proporzioni dei componenti ha proprietà un poco differenti, e può usarsi o per campane (75-80 % di Cu) o per cannoni (circa 90 % di Cu) o per specchi metallici, ecc. Le monete di bronzo sono formate da una lega di rame con 40 per 1000 di stagno. Il *bronzo fosforato* si ottiene dal bronzo ordinario aggiungendovi il 0,5-2 % di fosforo; è più resistente alla trazione del bronzo ordinario ed usasi specialmente per fili di condutture elettriche. (Il fosforo agisce da riducente e viene eliminato quasi completamente colle scorie).

Rame, zinco e nichelio in vario rapporto formano la *argentana*, il *packfong* e l'*alpaka*, leghe notissime per i molteplici oggetti con esse formati; l'argentana è adattatissima per costruire resistenze elettriche.

Rame (90 p.) e alluminio (10 p.) costituiscono il *bronzo di alluminio*, adoperato oggi per varî oggetti di utilità e di ornamento. Il bronzo al *manganese* (contenente fino a 30 % di Mn) è duro, tenace e serve per le eliche delle navi e per altre parti di macchine.

Piombo, rame e antimonio formano una lega bianca dura, detta *metallo bianco*, che riceve assai bene la nichelatura ed è molto ado-

perata per fabbricare posate ed altri oggetti di uso comune e di poco costo.

Usi e produzione. — Il rame metallico puro trova larghe applicazioni in molte arti ed industrie, specialmente in forma di fili e lastre; negli impianti elettrici come buon conduttore della corrente, per lastre da incisione, per caldaie e oggetti da cucina. Non deve usarsi per recipienti destinati a contenere sostanze alimentari, se non colla superficie accuratamente stagnata, essendo il metallo attaccato dagli acidi organici ed i sali che si formano assai velenosi.

La produzione mondiale del rame che nel 1880 si aggirava sulle 155.000 tonnellate oltrepassò nel 1908 le 734 mila, di cui solo 12.000 prodotte in Italia. Più della metà di questo metallo si produce negli S. U. d'America, il suo prezzo si aggira intorno alle 2000 lire per tonnellata. Nel 1911 si produssero in Italia tonn. 23 mila di rame e sue leghe pel valore di oltre 45 milioni di lire, importandosene però dall'estero tonn. 38 641. Nel 1915 si produssero t. 910 di rame in pani a Torretta (Livorno) e si lavorarono t. 71.470 di minerale per via umida; e si importarono t. 51 658 di rame e sue leghe! Durante l'ultima guerra il consumo del rame fu enorme e la sua ricerca in molti stati veramente assillante.

Già dicemmo (a pag. 64) che esistono due ossidi di rame, e, così come due ossidi, vi sono anche due cloruri, due solfuri, due nitrati di rame. Perciò il rame, in alcuni composti (ramosi) si deve ammettere due funzioni da monovalente, in altri (ramici) si comporta come elemento bivalente.

208. **Composti ramosi (o rameosi).** - ***Ossido ramoso*** $= Cu_2O$. — È la *ziguelina* naturale. Artificialmente si ottiene riducendo una soluzione bollente di un sale di rame (tartarato) con potassa caustica in presenza di glucosio; si ottiene anche riducendo un sale di rame col solfito sodico. Il precipitato (idrato) che si forma muta colore, dal giallo passa all'arancione e finalmente al color rosso, che è proprio dell'ossido ramoso, comunemente detto anche *ossidulo di rame.*

L'ossido ramoso, non si altera all'aria: è solubile negli acidi e nell'ammoniaca.

L'**idrato ramoso** $= Cu(OH)$ è il precipitato giallo che si produce nelle soluzioni ramose per opera della potassa caustica.

Il **cloruro ramoso** $= CuCl$. — Si prepara per azione diretta del cloro sul rame, o riducendo il cloruro ramico, facendone bollire la soluzione con rame metallico. Si ottiene industrialmente facendo passare una corrente di anidride solforosa in una mescolanza di soluzione satura di solfato di rame e cloruro sodico. Il cloruro ramoso che si forma, essendo meno solubile dei sali preesistenti, cristallizza in piccoli tetraedri di color bianco. È solubile in acido cloridrico, all'aria forma un ossicloruro e deve conservarsi perciò sotto l'acqua.

Il cloruro ramoso in soluzione acida o alcalina ha la proprietà di assorbire l'ossido di carbonato formando il composto $2\,CuCl.CO.2\,H_2O$; si impiega perciò nell'analisi dei gas.

Ioduro ramoso $= CuI$. — Si ottiene aggiungendo ioduro potassico a una soluzione di solfato di rame, mentre si ottiene libera la metà dell'iodio:

$$2\,Cu(SO_4 + 4\,KI = 2\,K_2SO_4 + 2\,CuI + I_2.$$

Cianuro ramoso $= Cu(CN)$. — Si ottiene analogamente all'ioduro quando si versa in soluzione di un sale ramico il cianuro di potassio, mentre si sviluppa cianogeno:

$$2\,CuSO_4 + 4\,K(CN) = 2\,K_2SO_4 + 2\,Cu(CN) + (CN)_2.$$

Questo composto, sciogliesi in eccesso di cianuro potassico formando un cianuro doppio $K_3Cu(CN)_4$ contenente l'unione $[Cu(CN)_4]'''$, per cui il rame non è più precipitato dall'idrogeno solforato nella sua soluzione.

Solfuro ramoso $= Cu_2S$. — Forma la calcosina naturale, ottien[illegible]mente scaldando il solfuro ramico in vaso chiuso, ovvero in corrente di idrogeno.

209. **Composti ramici (o rameici).** - ***Ossido ramico*** $= CuO$. — Riscaldando fortemente il rame all'aria questo annerisce alla superficie: la sostanza nera così formatasi è l'ossido di rame, che contiene quantità di ossigeno doppia dell'altro ossido, di fronte ad una stessa quantità di rame. Sottoposto a lungo riscaldamento, in presenza di composti organici o di sostanze riducenti, cede parte del suo ossigeno prima, e poi anche tutto, riducendosi prima in ossidulo e finalmente in rame metallico. Per questa sua proprietà è adoperato, come vedremo, nell'analisi elementare dei composti organici.

È solubile nell'ammoniaca e negli acidi.

Idrato ramico $= Cu(OH)_2$. — Aggiungasi a una soluzione di un sale di rame una soluzione di potassa caustica; si forma tosto un precipitato fioccoso, azzurro-chiaro, che è l'idrato:

$$CuSO_4 + 2\,KOH = K_2SO_4 + Cu(OH)_2.$$

Anche l'ammoniaca produce un simile precipitato; ma l'eccesso di ammoniaca lo discioglie, formando un liquido di colore azzurro cupo (reattivo di Schweizer), che ha la proprietà di sciogliere la *cellulosa*.

Scaldando l'idrato di rame, anche se è sospeso nell'acqua, si converte in ossido di rame; del che ci accorgiamo pel colore nero che assume. L'idrato di rame è facilmente disciolto dagli acidi e si ottengono da esso i varî sali ramici. Si scioglie un poco anche negli alcali concentrati e caldi, con colorazione azzurra, potendo il composto CuO_2H_2 fungere anche da acido debole.

Solfato ramico $= CuSO_4 . 5\,H_2O$. — È questo il più conosciuto fra i sali ramici ed è denominato anche *vetriolo di rame* o *vetriolo azzurro*. Si ottiene industrialmente torrefacendo il solfuro di rame all'aria; il solfuro diventa solfato, ed allora lisciviando con acqua e facendo cristallizzare, si può ottenere questo composto quale si vede in commercio, in grossi cristalli triclini di un bel colore azzurro.

Si ottiene anche come prodotto secondario nella preparazione dell'acido solforico quando si impiegano piriti cuprifere. In tal caso il misto di ossidi di ferro e rame che si estrae dai forni, si tratta con acido solforico o si fa fondere con solfato acido di soda, per convertire gli ossidi in solfati. Dalla soluzione dei solfati di ferro e di rame si precipita il rame con ritagli di ferro: e il rame in polvere così ottenuto sciolto in acido solforico fornisce il solfato di rame. Contiene 5 molecole di acqua di cristallizzazione (cioè 36,4 % di acqua). Riscaldato verso 100° perde 4 molecole di acqua, e muta colore diventando bianco. La quinta molecola la perde soltanto oltre i 200°.

Il solfato ramico è solubile nell'acqua e si combina coi sali di altri metalli formando solfati doppî.

Coll'ammoniaca e coi sali ammonici forma composti doppî, azzurri, solubili, che si possono precipitare coll'aggiunta di alcol. Il *solfato cupro-ammonico* che si separa coll'alcol, è cristallino ed ha per for-

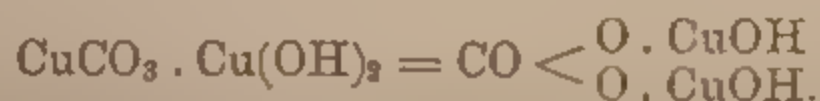
mola $[Cu(NH_3)_4]SO_4 . H_2O$. Scaldato a 150° perde 2 molecole di ammoniaca e 1 molecola di acqua, indi si trasforma nel composto: $CuSO_4 . 2NH_3$. Delle formole di struttura di questi composti complessi parleremo a proposito dei metalli nell' VIII gruppo.

Il solfato di rame riceve numerose applicazioni nelle industrie e in medicina ed è impiegato in soluzione acquosa misto a calce per combattere la peronospora della vite; è anche un buon antisettico.

La produzione del $CuSO_4$ cominciò in Italia verso il 1893 (q.li [illegible]) nel 18[illegible] era di q.li 63 635; nel 1907 era già arrivata a q.li 450.000 di cui la parte maggiore (300.000) della Unione Italiana Concimi. Nel 1915 fu di q.li 412.72[illegible].

Nitrato di rame — $Cu(NO_3)_2$. — Sciogliendo il rame nell'acido nitrico si ha una soluzione azzurra, da cui può cristallizzare questo sale con 5 molecole di acqua di cristallizzazione. Fortemente riscaldato si scompone, lascia svolgere anidride nitroso-nitrica e il residuo, è ossido ramico puro (CuO): è questo un modo indiretto molto adoperato per ottenere l'ossido.

Carbonato di rame. — Dalla soluzione del nitrato o del solfato di rame per mezzo di una soluzione di carbonato alcalino, si ottiene un precipitato azzurro chiaro, che è un carbonato basico, della formola:

$$CuCO_3 . Cu(OH)_2 = CO \lt \begin{matrix} O . CuOH \\ O . CuOH. \end{matrix}$$

Questo carbonato si trova anche in natura e denominasi *malachite*. Si conosce anche la *azzurrite* naturale $= 2CuCO_3 . Cu(OH)_2$; ma non è conosciuto il carbonato neutro di rame $= CuCO_3$.

Il **cloruro ramico** $= (CuCl_2)$ si prepara sciogliendo l'ossido o l'idrato ramico in acido cloridrico. Ha colore verde e cristallizza con due molecole di acqua di cristallizzazione; è solubile anche nell'alcol.

Il **fosfato**, l'**arsenito** (*verde di Scheele*), l'**arsenito-acetato** (*verde di Shweinfurt*), il **silicato** di rame ed altri sali azzurri o verdi, sono tutti insolubili, e si ottengono per precipitazione delle soluzioni di sali ramici.

Solfuro ramico $= CuS$. — Anche questo composto si ottiene per precipitazione dei sali solubili di rame:

$$CuSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + CuS.$$

È nero, ed insolubile nell'acqua e negli acidi diluiti.

Scaldato in corrente di idrogeno si converte in *solfuro ramoso* (CuS_2) di composizione identica al solfuro naturale.

I composti del rame sono per la maggior parte verdi o azzurri; i sali ramosi sono incolori, ma si ossidano facilmente a sali ramici colorandosi in azzurro. Quasi tutti si sciolgono nell'ammoniaca formando soluzioni intensamente azzurre contenenti ioni complessi di rame e ammonio, che si scolorano per aggiunta di cianuro potassico poichè tali soluzioni non contengono più l'ione Cu (v. cianuro ramoso). Colorano in verde la fiamma. Una laminetta di ferro immersa nelle soluzioni ramiche si ricuopre di un velo di rame, molto bene riconoscibile anche per quantità piccolissime. Con soluzioni di ferrocianuro potassico dànno un precipitato caratteristico, rosso violaceo di ferrocianuro di rame $Cu_2Fe(CN)_6$.

---

210. Argento. $Ag = 107,88$. — È uno dei metalli comunemente detti nobili perchè non si ossida all'aria, nè nell'acqua; e perchè sop-

porta elevato calore senza fondere nè alterarsi. È raro allo stato nativo, si trova combinato collo zolfo, col cloro, coll'arsenico e coll'antimonio. Esiste anche nei minerali di piombo e di rame.

Si estrae dai suoi minerali con procedimenti molto diversi, secondo la natura di essi. Allorchè è misto al piombo nella galena, si ricava dapprima il piombo che contiene disciolto l'argento. Lasciando lentamente solidificare la massa, cristallizza dapprima il solo piombo privo di argento, mentre la parte che resta liquida più a lungo (e che si

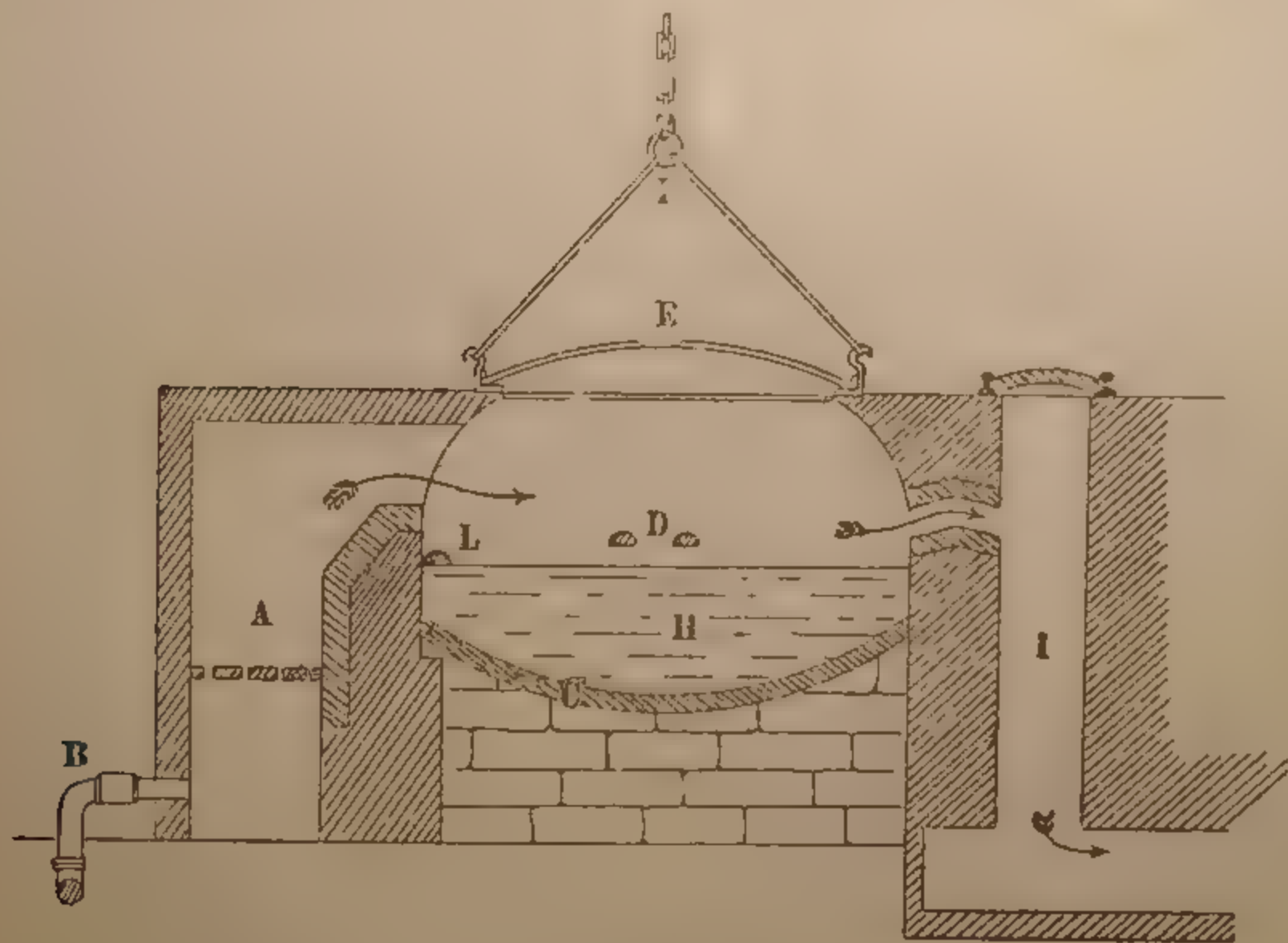



Fig. 158.

ha cura di separare) si arricchisce di questo. Si ripete l'operazione più volte fino a che si abbia un metallo contenente almeno l'1-2 % di argento: questo poi si fonde in forni appositi detti a *coppellazione*, (fig. 158) ove si fa convertire il piombo in ossido mediante corrente di aria che proviene dai fori D. Questi forni, che hanno la parte superiore mobile (E), sono scaldati da un attiguo focolare A in modo che le fiamme passano sopra il metallo fuso ed i vapori di piombo trascinati dai prodotti della combustione si condensano in appositi canali I. L'ossido di piombo, più leggiero dell'argento, e molto fusibile si separa agevolmente alla parte superiore della massa fusa ed esce dall'apertura L. L'argento metallico rimane indietro e si purifica poi fondendolo a elevatissimo calore, perchè il fondo (C) è costituito da una specie di grande capsula di terra porosa, formata in buona parte da fosfato di calcio (*coppella*), che assorbe gli altri metalli più ossidabili e più volatili che lo accompagnano. Per piccole quantità di metallo ovvero a scopo analitico si possono impiegare dei forni *a muffola* come quello indicato nella figura 159.

Nella *muffola* che è disegnata a parte nella figura 160 (e che si adatta nell'apertura E del forno si pongono le piccole coppelle con dentro il metallo, che dopo breve permanenza nel forno al calor bianco, abbandona completamente il piombo e i metalli estranei e lascia solo un globulo di argento. Si può anche approfittare della proprietà che ha l'argento di sciogliersi molto meglio nello zinco che nel piombo, per separarlo da questo metallo. Se si getta nel piombo fuso contenente argento, dello zinco che contenga un po' di alluminio e si agita la massa, si formano due strati, uno superiore che è di zinco che ha disciolto tutto l'argento, l'altro inferiore di solo piombo. Lo zinco si separa poi dall'argento con processo elettrolitico, o per coppellazione.

Fig. 159.

Fig. 160.

Si estrae l'argento anche torrefacendo i suoi minerali con cloruro di sodio; l'argento è convertito in cloruro, si precipita poi allo stato metallico col ferro, e finalmente si fa amalgamare col mercurio. L'amalgama si distilla per separare il mercurio, che lascia indietro l'argento. Oggi si ottiene anche l'argento allo stato metallico precipitandolo dalle sue soluzioni mediante il rame.

L'argento è bianco, malleabile e duttile; fonde a 954°; quando è fuso ad alta temperatura discioglie 22 volte il suo volume di ossigeno; raffreddandosi lo abbandona restando rugoso; è solubile negli acidi energici e specialmente nell'acido nitrico.

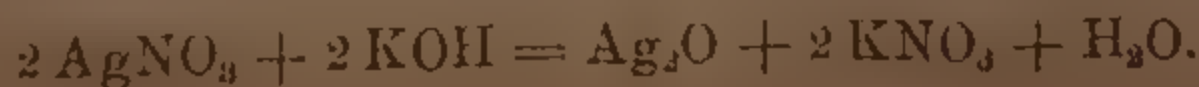
L'argento commerciale è allegato sempre col rame, in proporzione variabile, come abbiamo detto or ora (pag. 325). Le leghe di rame e argento hanno maggiore durezza dell'argento puro.

211. **Composti di argento.** - ***Nitrato argentico*** $= AgNO_3$. — L'acido nitrico attacca l'argento anche a temperatura ordinaria. La reazione che avviene fu indicata a pag. 170 (§ 91).

Evaporando la soluzione che si ottiene cristallizza il nitrato di argento in larghe lamine senza colore. Fuso si dice *pietra infernale*, ed è energico corrosivo dei tessuti organici impiegato per cauterizzare.

È solubilissimo nell'acqua e nell'alcol. Annerisce all'aria e alla luce per la riduzione in argento metallico, che avviene a causa delle materie organiche, che esistono nel pulviscolo dell'aria. Fa annerire le materie organiche e quindi anche la pelle. Può essere facilmente ridotto con corrente di idrogeno e con carbone.

Ossido d'argento $= Ag_2O$. — È una polvere bruna che si ottiene dalla soluzione del nitrato, precipitandola con potassa:

$$2\,AgNO_3 + 2\,KOH = Ag_2O + 2\,KNO_3 + H_2O.$$

Per forte calore si scinde in argento e ossigeno; è facilmente solubile negli acidi, pochissimo solubile nell'acqua e la soluzione contiene verosimilmente l'idrato AgOH, non ancora isolato. Coll'ammoniaca si converte in una polvere nera molto esplosiva. Scaldando l'argento in corrente di ossigeno ozonato si ottiene un perossido Ag_2O_2.

Solfato di argento — Ag_2SO_4. — Anche l'acido solforico scioglie l'argento, ma lentamente e a caldo con svolgimento di anidride solforosa:

$$2\,Ag + 2\,H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2\,H_2O + SO_2\,.$$

Il solfato d'argento è poco solubile; si scioglie bene però nell'acqua acidulata, ed è isomorfo col solfato sodico anidro.

Cloruro argentico — AgCl. — Si ottiene per doppia scomposizione dei sali solubili dell'argento con acido cloridrico diluito o con un cloruro solubile. Si precipita in fiocchi bianchi, affatto insolubili nell'acqua e nell'acido cloridrico diluito, solubili in ammoniaca e in una soluzione di tiosolfato sodico. Fonde verso 260°, e si rapprende in una massa giallastra di apparenza cornea. Alla luce diviene prima violetto poi nero. Trattato con zinco l'argento è ripristinato:

$$2\,AgCl + Zn = ZnCl_2 + 2\,Ag.$$

Bromuro e Ioduro d'argento. — Si precipitano come il cloruro dalle soluzioni argentiche, rispettivamente l'uno o l'altro mediante i bromuri e gli ioduri solubili. Il *bromuro* AgBr è bianco giallastro, insolubile nell'acqua, lentamente solubile nell'ammoniaca, alterabile alla luce. L'*ioduro* = AgI è giallo, quasi insolubile nell'ammoniaca: si altera alla luce meno assai del bromuro.

Fluoruro d'argento = AgF. — A differenza degli altri composti alogenati dell'argento è solubile in acqua. Possiede energiche proprietà antisettiche.

Cianuro d'argento — Ag(CN). — Si ottiene precipitando una soluzione di sali argentici con cianuro potassico, ed ha l'aspetto di sostanza bianca caseosa, solubile in ammoniaca ed in eccesso di cianuro di potassio. Forma con questo il cianuro doppio di potassio ed argento = $KAg(CN)_2$ facilmente solubile. La soluzione di questo sale serve per l'argentatura galvanica.

Solfuro argentico = Ag_2S. — Esiste in natura ed è conosciuto sotto il nome di *argirosio*. Si ottiene artificialmente per precipitazione dei sali solubili di argento con solfuro di ammonio o con idrogeno solforato: è una polvere nera insolubile nell'acqua e negli acidi diluiti.

I composti di argento scaldati con carbonato sodico sul carbone a fiamma riducente, dànno un globulo d'argento metallico. I sali aloidi sono sensibili alla luce, le soluzioni dei composti argentici sono incolore, anneriscono a contatto di sostanze organiche, e dànno coll'acido cloridrico e coi cloruri in soluzione il caratteristico precipitato di cloruro d'argento. Questo si scioglie in ammoniaca formando il catione complesso $[Ag(NH_3)]^{\cdot}$, nel cloruro potassico, e nel tiosolfato sodico. Rame e zinco specialmente precipitano l'argento dai suoi composti.

Alcuni sali d'argento di acidi organici si riducono assai facilmente e dànno dell'argento allo stato di estrema suddivisione, che coll'acqua forma delle *soluzioni colloidali* impiegate oggi frequentemente in medicina.

---

212. **Oro.** Au = 197,2. — Esiste in natura di frequente allo stato nativo in vene nelle roccie, disseminato in laminette e pagliuzze nelle sabbie di alcuni fiumi, e in *pepite* nei terreni di alluvione.

Ha colore giallo, splendore metallico. La sua densità è = 19,3;

fonde a 1070°. È estremamente malleabile e duttile: è inalterabile all'aria, tanto secca quanto umida: è attaccato soltanto dal cloro. Si adopera quasi sempre allegato col rame e coll'argento.

Si separa l'oro dai minerali e dalle terre che lo accompagnano per via meccanica, per mezzo di levigazione con acqua, valendosi del suo elevato peso specifico, onde non sta sospeso nell'acqua quanto le altre sostanze colle quali è commisto: poi facendolo amalgamare con mercurio, e infine distillando l'amalgama. Le polveri minute invece che al processo di amalgamazione, si sottopongono all'attacco coi cianuri alcalini, che disciolgono l'oro:

$$2\,Au + 4\,NaCN + H_2O + O = 2\,NaOH + 2\,NaAu(CN)_2$$

dalle soluzioni ottenute l'oro si può precipitare con lastre di zinco od alluminio, ovvero ottenere al catodo per elettrolisi. Si purifica l'oro trattandolo cogli acidi, che sciolgono gli altri metalli, e poi sottoponendolo alla coppellazione come si fa per l'argento (pag. 335).

Anche dall'oro, sia per riduzione dei suoi sali, come facendo scoccare l'arco voltaico fra elettrodi d'oro in seno all'acqua, possono ottenersi *soluzioni colloidali*, che hanno la proprietà caratteristica di agire come catalizzatori in molte reazioni. Per le analogie che tali soluzioni hanno coi *fermenti*, sono dette anche *fermenti inorganici.*

L'oro forma due serie di composti: aurici ed aurosi.

213. **Composti aurici ed aurosi.** - ***Cloruro aurico*** $= AuCl_3$. Trattando l'oro con gli acidi energici non si scioglie. Soltanto l'acqua regia lo discioglie, come lo attacca il cloro gassoso. La soluzione evaporata lascia per residuo una massa solida cristallina rosso-bruna, che è il cloruro aurico ($AuCl_3$). A contatto della pelle e di altri corpi organici la soluzione di cloruro aurico viene ridotta, ed anche a debole calore si scompone depositando l'oro polverulento. Similmente è ridotta dal solfato ferroso, che lascia deporre l'oro estremamente diviso, mentre il sale ferroso si converte in sale ferrico. Il cloruro d'oro cristallizzato in presenza di un eccesso di acido cloridrico forma cristalli rispondenti alla formola $AuCl_3 . HCl = HAuCl_4$. Questo composto può considerarsi come ***acido cloroaurico***, poichè il suo idrogeno è sostituibile dai metalli, specialmente alcalini. Si conoscono varî cloro-aurati ad esempio: $KAuCl_4 . 2\,H_2O$; e $NH_4AuCl_4 . H_2O$.

Ossido aurico $= Au_2O_3$. — Mediante il riscaldamento di una soluzione di cloruro di oro con magnesia (MgO), si ottiene una polvere bruna insolubile, che lavata con acido nitrico lascia indietro l'ossido d'oro (Au_2O_3). Questo a 250° si scompone in oro e ossigeno. Si conosce anche un *idrato aurico* $= Au(OH)_3$ che forma sali cogli alcali, e però dicesi anche ***acido aurico***.

L'acido aurico si scioglie negli alcalî e può formare aurati alcalini solubili, cristallizzabili (per es. $KAuO_2 . 3\,H_2O$) e da questi possono ottenersi altri aurati metallici insolubili.

Solfuro d'oro $= Au_2S_3$. — Si precipita dalle soluzioni di oro mediante idrogeno solforato. È polvere nera, solubile nei solfuri alcalini, insolubile negli acidi, decomponibile per riscaldamento.

Cloruro auroso — Scaldando il cloruro aurico a 15[illegible] si ottiene una polvere bianca insolubile nell'acqua, che è *cloruro auroso* — $AuCl$, nel quale l'oro si comporta come elemento monovalente.

L'ossido auroso — (Au_2O), si può ottenere dal cloruro auroso per trattamento con potassa diluita e a freddo. Il precipitato che si forma è veramente un *idrato* ($AuOH$) verde scuro, che asciugando prende un colore grigio-violetto e diviene ossido.

Ioduro auroso = AuI. — Si ottiene analogamente all'ioduro ramoso trattando con ioduro potassico una soluzione di cloruro aurico. Il **cianuro auroso-potassico**, $KCN.AuCN = KAu(CN)_2$, si prepara sciogliendo l'oro nel cianuro potassico in presenza all'aria. È solubile e serve per la doratura galvanica.

Porpora di Cassio. — È il nome che porta il precipitato di colore bruno porpora (ottenuto la prima volta da A. Cassio di Leyda, 1685), che non ha composizione bene determinata, e si ottiene trattando una soluzione aurica con cloruro stannoso ($SnCl_2$). È probabile una miscela di oro finamente suddiviso e di acido stannico gelatinoso.

L'oro metallico è facilmente riconoscibile per le sue proprietà fisiche e per l'inattaccabilità dell'acido nitrico. I composti solubili dell'oro dànno facilmente oro metallico coi sali ferrosi, coll'acido solforoso e coll'acido ossalico. Con $SnCl_2$ dànno il precipitato caratteristico di *porpora di Cassio*.

214. Riepilogo del gruppo del rame. — Gli elementi rame, argento ed oro formano il passaggio fra i metalli dell'ultima colonna dell' VIII gruppo: nichelio, palladio, e platino, difficilmente fusibili e i metalli facilmente fusibili zinco, cadmio e mercurio del II gruppo.

Nei loro composti al minimo, nei quali cioè si manifestano monovalenti, presentano certamente qualche analogia coi metalli alcalini, specialmente litio e sodio. Abbiamo già avvertito (pag. 297) che queste analogie sono le più discutibili di quelle messe in evidenza nel sistema periodico, ciò che fa dubitare che in questo qualche altra legge debba scoprirsi che lo renda veramente immune da ogni dubbio di esattezza.

215. Applicazione dei sali d'argento e d'oro alla fotografia. — La sensibilità dei sali d'argento alla luce è stata da oltre un secolo applicata per ottenere fedeli immagini degli oggetti, e l'arte derivata da tale applicazione, cioè *la fotografia*, ha acquistato ormai tale importanza, che stimiamo utile darne un breve cenno.

Se l'immagine reale di un oggetto prodotta da una lente convergente — o meglio da un sistema di lenti formanti un *obiettivo fotografico* — si fa cadere sopra uno schermo formato da uno strato di bromuro di argento, preparato e conservato all'oscuro, questo composto resterà alterato nei punti illuminati della immagine, mentre rimarrà inalterato nei punti oscuri, e leggermente nelle penombre.

Per preparare uno schermo molto sensibile alla luce si suole fare una emulsione di bromuro d'argento finamente suddiviso nella gelatina; ciò che si ottiene mescolando fra loro due soluzioni calde di nitrato d'argento e di bromuro di ammonio, che contengano tanta gelatina da rapprendersi a temperatura ordinaria. Di tale emulsione si stende uno strato sottile sopra una lastra di vetro, che si lascia seccare all'oscuro (lastre alla gelatina-bromuro).

L'alterazione prodotta dalla luce sul sale d'argento consiste probabilmente nella formazione di un sotto-bromuro Ag_4Br e non è visibile direttamente all'occhio (*immagine latente*), ma può rendersi evidente anche se la luce abbia agito per un tempo brevissimo — meno di 1/[illegible] di secondo — quando si immerga la lastra (sempre stando all'oscuro o a una debole luce rossa) in un

bagno formato da $^1/_3$ di soluzione di solfato ferroso e $^2/_3$ di ossalato potassico entrambi al 30%. Tale bagno, in cui l'agente riduttore è l'*ossalato ferroso* che formasi, o molti altri che si impiegano allo stesso scopo, dicesi bagno *rivelatore*.

In esso infatti il bromuro d'argento, che è stato esposto alla luce viene ridotto ad argento metallico finamente suddiviso che è nero, mentre il sale che si trovava nei punti oscuri dell'immagine — e che perciò non subì l'azione della luce — resta inalterato nel bagno rivelatore.

Immergendo ora la lastra così trattata in un secondo bagno formato da una soluzione al 5% di tiosolfato (*iposolfito*) sodico, l'argento ridotto rimane indisciolto, ma il bromuro d'argento, che è ancora inalterato nella lastra, viene prontamente disciolto. Questo bagno è detto *fissatore*, poichè si comprende come lascia sulla lastra una immagine fissa — o permanente — di ciò che l'obiettivo proiettò sullo schermo.

Però le parti luminose dell'oggetto saranno disegnate in nero, le parti oscure saranno invece nella lastra completamente trasparenti, e perciò l'immagine inalterabile così fissata sulla lastra, dicesi *negativa*.

Per ottenere una immagine *positiva* — ossia coi chiari e gli scuri come sono nell'oggetto — si fa seccare la negativa e si pone dietro di essa un foglio di carta a cui si è fatto aderire con speciali e svariati processi un sottile strato di cloruro di argento. Questo annerisce pel solo effetto della luce, e perciò annerirà in corrispondenza delle parti trasparenti del *negativo*, mentre resterà bianco e inalterato dietro alle parti scure di quello. L'immagine prodotta sulla carta così preparata è dunque *positiva*, non resta ora che fissarla, ossia a renderla stabile alla luce facendo disciogliere da una soluzione di tiosolfato (*iposolfito*) sodico il cloruro di argento inalterato.

L'immagine così prodotta avrebbe però dei colori poco graditi e non sarebbe del tutto inalterabile alla luce. Perciò prima di fissare una copia positiva si sottopone al bagno di *viraggio*. Tale bagno formato da una soluzione diluita di cloruro d'oro con altre sostanze — che influiscono solo sul tono del colore — ha per iscopo di far sostituire le particelle di argento metallico con altrettante di oro. Il fenomeno è analogo a quello per cui ponendo del ferro in una soluzione di sali di rame, il rame precipita e il ferro passa in soluzione.

Così l'immagine può assumere i più svariati colori, a seconda della temperatura dei componenti secondari del bagno di viraggio e, ciò che più importa, è perfettamente inalterabile.

Si adoperano spesso anche *carte a sviluppo* che subiscono dopo breve esposizione alla luce dietro al negativo, lo stesso trattamento delle lastre; queste dànno immagini a bianco e nero.

La lastra e le carte prima e dopo ogni bagno devono essere ben lavate con acqua pura (distillata o di pioggia), se si vogliono ottenere buone fotografie che non si alterino col tempo.

Esercizi e problemi. — *Quesiti da risolvere.* — *a*) Quanta calcopirite al 2% di solfuro di rame occorre per preparare un quintale di rame metallico, supposto che le perdite ascendano al 2%?

b) Quanto solfato di rame cristallizzato occorre per ottenere un Kg. di rame elettrolico puro?

c) Quante monete di argento da una lira occorrono per preparare 500 gr. di nitrato d'argento sapendo che ogni moneta pesa 5 gr. e il suo titolo è $^{835}/_{1000}$.

d) Quanto oro occorre per preparare 20 gr. di cloruro aurico e quanto solfuro potrà da questo ottenersi?

e) In 100 p. di nitrato di argento quanto ossigeno, argento e azoto sono contenuti?

f) Con 278 gr. di argento di coppella, quanta pietra infernale si ottiene?

g) Da un peso non conosciuto di ossido ramico (CuO) puro e secco si è ottenuto gr. 7,8 di solfuro ramoso: si domanda: quanto pesava l'ossido trasformato in solfuro?

h) Quale è il peso di ossido di rame che si ottiene da gr. 38 di nitrato di rame?

XVIII. — I metalli alcalino-terrosi - Spettroscopia

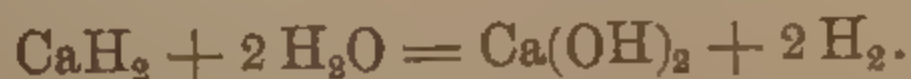
Diconsi metalli *alcalino-terrosi* alcuni metalli i cui ossidi reagiscono basicamente come gli alcali, mentre i loro carbonati sono insolubili in acqua e perciò partecipano delle terre.

Questi metalli hanno molta affinità per l'ossigeno; sono più pesanti dei metalli alcalini; e dopo questi sono i metalli che formano ossidi dotati di proprietà basiche meglio pronunziate.

216. **Calcio.** Ca = 40,09. — È stato scoperto il calcio da Davy nel 1808, e Bunsen lo potè bene isolare ed aver puro nel 1805. Si prepara scomponendo il suo cloruro con forte corrente elettrica.

Più di recente (1900) il calcio è stato ottenuto purissimo ed in quantità sufficiente per poterne studiare le importanti proprietà da H. Moissan, che potè osservarlo cristallizzato in lamelle esagonali approfittando della proprietà di sciogliersi nel sodio, da cui può esser separato per mezzo dell'alcol che non lo intacca, mentre scioglie il sodio.

Il calcio è un metallo di color bianco giallognolo fusibile a 760°, di una densità = 1,85, assai tenace, più duro del piombo e meno della calcite. Forma, scaldato al rosso in corrente d'idrogeno, un idruro della formola CaH_2 che si decompone con acqua secondo l'equazione:

$$CaH_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + 2\,H_2.$$

Col fluoro liquido il calcio si combina con grande energìa e tale sviluppo di calore, che il fluoruro di calcio (CaF_2) fonde e cristallizza in cubi come la fluorina naturale. Nell'ossigeno brucia così vivacemente che la calce ottenuta è in parte fusa e volatilizzata; si combina facilmente per semplice contatto collo zolfo, selenio, fosforo, tellurio, arsenico, ecc. Forma anche un azoturo N_2Ca_3 che cristallizza in piccoli prismi color giallo-bruno e decompone l'acqua a freddo formando ammoniaca e idrato calcico.

217. **Composti del Calcio.** - ***Carbonato calcico*** = $CaCO_3$. — Il composto più importante del calcio, perchè più diffuso in natura è il carbonato detto *calcare* o *marmo* e, se è ben cristallizzato, *calcite o spato d'Islanda*. Esso forma minerali e rocce numerosissime, che sono oggetto di studio speciale pel naturalista. È adoperato nelle arti, nelle industrie, per uffici diversissimi, alcuni anche molto noti. Il marmo più pregiato per statue si trova nelle Alpi Apuane presso Carrara; marmi meno bianchi, ma pure assai pregiati per pietre da costruzione, e ornamentali trovansi pressochè in ogni regione.

Di questo composto ci siamo già serviti per la preparazione dell'anidride carbonica (pag. 207). Abbiamo così fino da allora conosciuta la sua composizione chimica.

La sua formola $CaCO_3$, confrontata con quella dei carbonati alcalini (Na_2CO_3, K_2CO_3, Li_2CO_3) fa vedere che il calcio è elemento bivalente.

Si ottiene il carbonato di calcio pure nei laboratorî per precipitazione dalle soluzioni di sali di calcio, per mezzo dei carbonati alcalini:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaCl.$$

Il carbonato di calcio è insolubile nell'acqua pura: l'acqua carica di acido carbonico però lo scioglie agevolmente, formando carbonato acido, che non si ottiene isolato, perchè la soluzione acida facilmente perde CO_2 e precipita nuovamente il carbonato neutro:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Molte formazioni litologiche calcaree debbono la loro origine a questo fenomeno. Al calor rosso si scompone in ossido calcico e anidride carbonica.

Ossido di calcio $= CaO$. – L'ossido calcico, *calce caustica* o *calce viva*, si prepara in grande con l'arrostimento o, come si dice, con la *cottura* del carbonato di calcio e delle pietre calcaree ordinarie.

Tale operazione si fa in forni detti *fornaci da calce*, in cui deve procurarsi che vi sia una attiva corrente di aria. La calce viva così ottenuta è una sostanza bianca più o meno porosa.

Se un pezzetto di calce viva si lascia esposta all'aria su di un pezzo di carta o sopra un piatto, dopo alquanto tempo la calce si trova, come si suol dire, *sfiorita*, e cioè andata in polvere; e la sostanza organica che può per caso trovarsi a contatto con essa è alterata, come per il contatto di un alcali. La calce sfiorita non è più ossido di calcio, ma un misto di idrato e carbonato, avendo assorbito dall'aria acqua e anidride carbonica.

È noto che un perossido $CaO_2 . 8\,H_2O$, che precipita trattando l'acqua di calce con acqua ossigenata. Questo composto cede facilmente ossigeno per riscaldamento.

Idrossido di calce $= Ca(OH)_2$. — Bagnando la calce con acqua si scalda fortemente, combinandosi con gli elementi di essa e formando l'*idrato di calce* o *calce spenta* (pag. 65).

L'idrato di calcio si scioglie poco nell'acqua meglio però a freddo che a caldo, ed a temperatura ordinaria nella proporzione di 1 parte in 760 parti di acqua. La soluzione ha sapore veramente caustico, e reagisce alcalina alle carte reattive. Lasciata lungo tempo all'aria intorbida, assorbendo anidride carbonica e formando carbonato calcico.

Calce e cementi. — Per la proprietà che ha l'idrato calcico di assorbire anidride carbonica è adoperato come sostanza cementizia, e misto con sabbia costituisce la malta ordinaria dei muratori, che esposta all'aria indurisce, appunto perchè l'idrato passa allo stato di carbonato.

La sabbia facilita l'indurimento della malta col renderla più porosa e alla superficie dei suoi granelli si combina colla calce formando silicato di calcio. Quando la calce contiene una certa quantità di magnesia si *spenge* più facilmente ed è meno adatta ai lavori di muratura, dicesi anche *magra* per contrapposto alla calce *grassa* o pura che si spegne con grande facilità.

Le varie calci, i cementi, e le malte debbono le loro diverse proprietà alla natura e alla purezza delle pietre calcaree, dalla calcinazione delle quali derivano. Quando nel calcare adoprato per fare calce si trovano notevoli quantità di silice, di silicati, e di composti di alluminio (argilla specialmente), la calce nel far presa si unisce ad essi formando silicati e alluminati che induriscono anche in contatto dell'acqua: così si ottengono le *calci idrauliche* e i *cementi* usati per le costruzioni specialmente in luoghi umidi e sotto l'acqua.

I *cementi* contengono dal 50 al 65 % di ossido di calcio, il 20-30 % di anidride silicica ed 8-12 % di allumina (e ferro). Per lo più sono formati cuocendo sopra 1200° pietre di adatta composizione; ma talvolta si prepara un misto polverulento di carbonato calcare, silice e argilla, che si *cuoce* fino a incipiente vetrificazione per ottenere i *cementi artificiali*, tra cui sono rinomatissimi i cementi Portland. Alcuni silicati naturali (*pozzolane*) mescolati alla calce, godono della proprietà di costituire un buon cemento. In contatto dell'acqua il cemento indurisce, ossia *fa presa* dopo tempo più o meno lungo a seconda della sua composizione e temperatura di cottura (cementi a *pronta* o a *lenta presa*). Questo accade verosimilmente perchè si scioglie dapprima un alluminato di calce, che poi si separa idratato e allora è assai più difficilmente solubile; accanto a questo si formano anche silicati doppi di alluminio e calcio pure insolubili.

Oltre che per fare le malte e i cementi, si usa la calce nella depurazione del gas luce, nella concia delle pelli, per preparare soda e potassa caustica, e in molte industrie, spesso per assorbire acido carbonico.

Cloruro di calcio = $CaCl_2$. — È il residuo della preparazione dell'anidride carbonica col carbonato di calcio e l'acido cloridrico. Abbiamo già detto di questo composto a pag. 76, come sia avidissimo di acqua e come si impieghi perciò per essiccare specialmente i gas. Diremo ora come non possa impiegarsi a tale scopo coll'ammoniaca perchè con essa forma un composto $CaCl_2 . 8 NH_3$. Mescolando il cloruro di calcio con ghiaccio si ottiene un miscuglio frigorifero con cui si può scendere fino alla temperatura di — 48,5°. Cristallizza con 6 molecole di H_2O e fonde facilmente nella propria acqua di cristallizzazione; quando è anidro fonde solo a 719°.

La sua soluzione si impiega nelle fabbriche di ghiaccio perchè può scendere a temperature molte basse senza congelare.

Fluoruro di calcio = CaF_2. — Anche di questo composto abbiamo cognizione. Esso è la *fluorina*, che abbiamo imparato a conoscere quale materia prima per la preparazione dell'acido fluoridrico (pag. 80).

Cristallizza nel sistema monometrico, ed i suoi cristalli (per lo più cubi) presentano spesso il fenomeno della *fluorescenza*. È insolubile in acqua. Usasi in metallurgia come fondente per la proprietà che ha di fondere facilmente al calor rosso.

Solfato di calcio = $CaSO_4$. — Dopo il carbonato è il composto più diffuso del calcio. Esiste infatti in natura e forma il *gesso* o *selenite* ($CaSO_4 . 2 H_2O$), l'*alabastro*, l'*anidride* ecc. Esiste anche disciolto in alcune acque naturali, che si dicono perciò *selenitose*.

Cristallizza in forme monocline quando è ideato, ed i suoi cristalli non hanno colore e sono trasparenti. Si scioglie nell'acqua nella piccola proporzione di 0,26 % a 10°. La solubilità sua nell'acqua aumenta in presenza degli acidi concentrati.

È insolubile nell'alcol. Scaldato a 120° perde acqua e diviene opaco (*gesso cotto*); peraltro, impastato con acqua la può riprendere cristallizzando e *facendo presa* rapidamente, se la temperatura a cui fu scaldato non oltrepassò

a 300°. È adoperato perciò come sostanza cementizia. Riceve anche altre applicazioni nell'agricoltura per fornire calce ai terreni che ne sono poveri e nell'industria.

Solfuro calcico — CaS. — Se si riscalda il gesso con carbone avviene una riduzione del gesso secondo la equazione seguente:

$$CaSO_4 + 4\,C = CaS + 4\,CO.$$

Il solfuro di calcio si comporta come il solfuro potassico, cioè a contatto degli acidi svolge idrogeno solforato. Esiste insieme a *polisolfuri* come vedemmo (pag. 313) nei residui della preparazione della soda fabbricata col metodo Leblanc. Esercita un'azione solvente sopra molti tessuti organici ed è perciò usato anche come depilatorio.

Facendo bollire acqua, calce e zolfo si ottiene un liquido colorato in cui prevale il bisolfuro ($CaS_2 . 3\,H_2O$): e si conoscono anche alcuni polisolfuri.

Nitrato di calcio — $Ca(NO_3)_2$. — Si forma per la nitrificazione delle sostanze organiche in presenza di calce. Cristallizza con 4 molecole di acqua; ed è deliquescente; sciogliesi facilmente anche in alcol. Si prepara oggi su scala industriale trattando le soluzioni di acido nitrico sintetico (v. pag. 167) con carbonato di calcio in vasche di granito. Si forma così un nitrato basico $Ca(NO_3).OH$ che non è deliquescente e sostituisce con vantaggio il nitrato di soda come concime azotato.

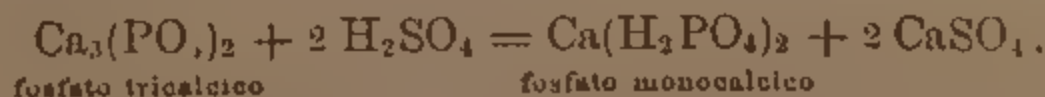
Fosfati di calcio. — Abbiamo accennato a questi composti nel trattare della preparazione del fosforo (pag. 191).

Il *fosfato tricalcico* $= Ca_3(PO_4)_2$ forma la massima parte della sostanza minerale delle ossa, e trovasi unito a piccole quantità di fluoruro nell'*apatite* e nelle *fosforiti*. È insolubile nell'acqua, ma è sciolto facilmente dagli acidi energici, meno facilmente dai deboli. Trattato con acido solforico si converte in fosfato bicalcico e monocalcico, ed in tale operazione consiste appunto la preparazione dei così detti *perfosfati*, che ricevono oggi largo impiego nell'agricoltura.

Il *fosfato bicalcico* $= CaHPO_4 . 2\,H_2O$ è poco meno che solubile nell'acqua; si ottiene facendo digerire acido fosforico e carbonato calcico. È solubile nel citrato ammonico, e negli acidi anche molto diluiti.

Il *fosfato monocalcico* $= Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O$ è solubile nell'acqua; cristallizza con una molecola d'acqua: si prepara trattando fosfato tricalcico con acido solforico.

Fabbricazione dei perfosfati. — I *perfosfati*, oggi così apprezzati dagli agricoltori, si fabbricano trattando con acido solforico le *fosforiti*, oppure le ossa degli animali previamente liberate dalla colla e dai grassi che contengono, facendole bollire con acqua entro caldaie a pressione. La materia prima finamente polverizzata è trattata con acido solforico *delle camere di piombo* (a 50° Beaumè) in quantità proporzionale alla reazione:

$$\underset{\text{fosfato tricalcico}}{Ca_3(PO_4)_2} + 2\,H_2SO_4 = \underset{\text{fosfato monocalcico}}{Ca(H_2PO_4)_2} + 2\,CaSO_4.$$

L'operazione compiesi in grandi recipienti di ghisa muniti di agitatore. Effettivamente non tutto il fosfato tricalcico è decomposto e formasi anche un po' di fosfato bicalcico. La massa si solidifica presto, poichè l'acqua contenuta nell'acido solforico è assorbita dal *gesso* formatosi.

Questi perfosfati seccati all'aria e ridotti di nuovo in polvere si spandono nel terreno ed all'aria, a contatto del carbonato di calcio, che questo contiene, una parte del fosfato monocalcico *retrograda*, ossia torna a formare fosfato tricalcico; ma questo è così finamente suddiviso, che può essere attaccato dai succhi acidi delle radici delle piante e assorbito da queste.

La produzione mondiale dei perfosfati superò nel 1904 i 6 milioni di tonn. ed è in continuo aumento. In Italia abbiamo ora circa 75 fabbriche con una produzione di circa 600 mila tonn. Alla diminuita produzione dei perfosfati durante la guerra devesi principalmente la diminuzione del prodotto dei cereali.

Silicati di calcio. — Sono molti e anche esistono in natura, e contengono altre basi oltre la calce, e formano minerali per composizione e proprietà differenti fra loro. Il silicato calcico ottenuto per precipitazione di silicati alcalini col cloruro calcico, è gelatinoso.

Vetri a smalti. — Il trisilicato di calcio $CaO.3SiO_2$ ha speciale importanza perchè entra come costituente principale nella fabbricazione del vetro. Come già accennammo (pag. 269) i vetri sono miscele di silicati di metalli alcalini con silicato di calcio o di piombo ed altre basi. Si preparano i vetri fondendo le materie entro crogiuoli situati in appositi forni scaldati a fortissima temperatura, sabbia, calce, soda, e talora anche potassa, litargirio o barite.

Se i materiali impiegati sono puri la massa è perfettamente trasparente, però per le traccie di ferro, che si trovano quasi sempre in essi, il vetro riesce un po' verdastro; ma se il ferro è una piccolissima quantità si può scolorare con aggiunta di un po' di biossido di manganese che perciò dicesi appunto *sapone dei vetrai.* I più comuni vetri sono:

Il vetro comune o *vetro sodico* impiegato per la maggior parte dei comuni oggetti di vetro (contenente 65-75 p. di SiO_2; 10-15 p. di Na_2O e 10-15 p. di CaO). Nell'ordinario vetro da bottiglie, fatto con materie prime assai impure, si trova 65 p. di SiO_2; 3 p. di Na_2O; 25 p. di CaO e 7 p. di Fe_2O_3.

Vetro di Boemia, vetro potassico o crown glass per la cui fabbricazione si impiega potassa anzichè soda e materiali molto puri. È meno fusibile, meno attaccato dall'acqua e dagli acidi; contiene circa 73 p. di SiO_2; 11,5 p. di K_2O; 3 p. di Na_2O; 11 p. CaO e poco ferro e alluminio.

Vetro di piombo, cristallo o flint glass formato da silicati di potassio e di piombo, è assai fusibile, e assai rifrangente, e viene impiegato per la fabbricazione di lenti ottiche ed oggetti di lusso. Contiene circa 50 p. di SiO_2; 11 p. di K_2O e 38 p. di PbO con tracce di ferro e alluminio.

Per colorare i vetri impiegansi gli ossidi di cobalto, ferro, rame, manganese, che formano silicati i quali si distribuiscono omogeneamente nella massa e ci dànno un esempio di *soluzioni solide amorfe.*

Smalti si chiamano i vetri piombiferi, contenenti per lo più anche borati, magnesia e varie sostanze coloranti che si adoperano direttamente per fare vari utensili e oggetti d'ornamento e più di frequente a rivestire le ceramiche e i metalli; specialmente la ghisa.

I vetri e gli smalti se raffreddati lentamente non cristallizzano, e come tutte le sostanze amorfe sono corpi *isotropi,* non hanno cioè un vero punto di fusione (v. pag. 6). Al calor rosso rammolliscono e la loro fluidità aumenta lentamente fino a che al disopra del calor bianco (1200°) sembrano veri liquidi. I cristalli freddati rapidamente nell'olio caldo o in adatte leghe metalliche prendono la *tempra* divenendo più duri e resistenti alle variazioni di temperatura. Il vetro ordinario invece, se si raffredda rapidamente quando è pastoso, assume una grande durezza, ma anche uno stato di estrema fragilità talchè al minimo urto va in frantumi. (Lacrime bataviche o fiale filosofiche.)

Ipoclorito di calcio = $Ca(ClO)_2$. — È difficile ad ottenersi puro perchè è un composto assai instabile.

Facendo passare una corrente di cloro nella calce idrata stremprata in acqua si formano ipoclorito e cloruro; ed è questo miscuglio che costituisce il **cloruro di calce** commerciale: $2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O$.

Probabilmente però il *cloruro di calce* è un sale misto dei due acidi cloridrico ed ipocloroso, rispondente alla costituzione espressa dalla formula: $Ca{<}^{OCl}_{Cl}$, poichè dal composto di cui parliamo l'alcol non discioglie il cloruro di calcio, che in esso è facilmente solubile.

Industrialmente si prepara facendo passare una corrente di cloro, sulla calce spenta stesa su grandi piani in camere apposite. Non tutta la calce però prende parte sempre alla reazione e spesso rimane frammisto dell'idrato calcico inalterato.

Il *cloruro di calce* è una polvere bianca amorfa, che ha debole odore di cloro, ed è solubile parzialmente nell'acqua; a contatto dell'aria assorbe anidride carbonica e svolge cloro. Il potere scolorante e disinfettante di cui questo

composto è dotato, lo deve appunto al cloro che può svolgere facilmente per azione degli acidi e della stessa anidride carbonica.

Gli acidi scompongono il cloruro di calce con effervescenza svolgendo cloro o meglio svolgendo acido ipocloroso ed acido cloridrico che con esso dà luogo a sviluppo di cloro:

$$CaCl_2O + H_2SO_4 = CaSO_4 + HClO + HCl \; ; \; HClO + HCl = H_2O + Cl_2.$$

I sali di calcio colorano la fiamma in rosso-aranciato. L'ione calcio è di per sè incoloro. Nelle soluzioni discretamente concentrate, l'acido solforico induce un precipitato di solfato calcico. Il carbonato sodico, precipita poi da tutte le soluzioni calciche neutre il carbonato calcico insolubile. L'acido ossalico produce nelle soluzioni dei sali di calcio un precipitato bianco insolubile nell'acido acetico, ma solubile nell'acido cloridrico.

---

218. **Stronzio.** $Sr = 87,63$. — È un metallo giallo-biancastro, che si ottiene come il calcio per via di elettrolisi dal suo cloruro. La sua densità è $= 2,5$. Decompone l'acqua a freddo; però lentamente. Brucia nell'aria a viva luce.

I composti di questo elemento più diffusi in natura sono il carbonato (*stronzianite*) e il solfato (*celestina*). Tutte le combinazioni dello stronzio hanno grande somiglianza con quelle del calcio.

Ossido di stronzio $= SrO$. — Si ottiene per calcinazione dell'idrato o del carbonato a 1100°, temperatura più elevata di quella occorrente per ottenere la *calce viva*, e dicesi anche *stronziana*. È una sostanza bianca che si combina coll'acqua a formare l'*idrato* $Sr(OH)_2$, che cristallizza con 8 molecole di acqua ed è più solubile nell'acqua dell'idrato di calcio.

Carbonato di stronzio $= SrCO_3$. — Questo composto che trovasi anche in natura a formare un minerale detto *stronzianite*, si può preparare come il carbonato calcico, precipitando una soluzione di un sale stronzico con carbonato sodico. È una polvere bianca amorfa, scomponibile al calore bianco in CO_2 e SrO.

Solfato di stronzio $= SrSO_4$. — È noto mineralogicamente sotto il nome di *celestina*. Nell'acqua è più difficilmente solubile del gesso (1: 10.000); fuso al calor rosso coi carbonati alcalini si converte in carbonato, da questo poi si ottiene la maggior parte dei sali stronzici.

Cloruro di stronzio $= SrCl_2$. — Cristallizza in aghi deliquescenti con 6 H_2O, è assai solubile nell'acqua e meno nell'alcol. Si ottiene dal carbonato o dal solfuro con acido cloridrico.

Nitrato di stronzio $= Sr(NO_3)_2$. — Si prepara facendo agire l'acido nitrico sul carbonato di stronzio. È un sale solubile e cristallizzabile, usato nell'arte pirotecnica per produrre le colorazioni rosse.

I composti dello stronzio sono facilmente riconoscibili, perchè coloriscono la fiamma di rosso; quelli solubili dànno precipitati bianchi colle soluzioni dei carbonati e dei solfati alcalini, ed anche colla soluzione di solfato di calcio. Non precipitano con acido fluosilico.

---

219. **Bario.** $Ba = 137,37$. — Si trova in natura allo stato di solfato (*spato pesante*) e di carbonato (witherite). Si ottiene dal cloruro me-

diante energica corrente elettrica; è giallo, la sua densità è 3,75; è malleabile; fonde a 850°. All'aria si ossida; scompone l'acqua con energia maggiore del calcio e dello stronzio.

Ossido di bario = BaO. — Si ottiene calcinando il nitrato. È sostanza porosa: con l'acqua si unisce svolgendo calore, e formando l'idrato $Ba(OH)_2$:

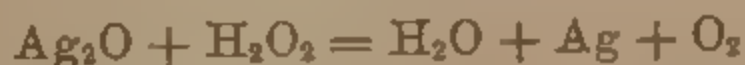
Perossido o ***Biossido di bario*** = BaO_2. — L'ossido di bario riscaldato a 500°, assorbe ossigeno e si trasforma in biossido, dal quale con gli acidi si ottiene l'acqua ossigenata H_2O_2 (pag. 51). Ad alta temperatura (700° circa) perde di nuovo ossigeno, e perciò si impiega, come dicemmo, anche per preparare questo gas (pag. 50).

Perossidi. — Il *biossido* o *perossido* di bario è un esempio tipico di alcuni composti ossigenati in cui l'elemento sembra mostrare una valenza superiore a quella che effettivamente gli spetta. Così vedemmo ad es. l'acqua ossigenata H_2O_2, il perossido di sodio Na_2O_2 e quello di calcio CaO_2. Questi *perossidi* sono composti poco stabili che cedono facilmente ossigeno e che *non formano mai sali in cui si conservi l'apparente valenza dell'elemento.* Così vedemmo nella preparazione dell'acqua ossigenata che:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = \overset{II}{Ba}SO_4 + H_2O_2.$$

Cioè a dire mentre il bario sembrerebbe tetravalente nel composto BaO_2, il solfato che si ottiene per trattamento di quello con acido solforico, mostra che l'elemento è bivalente.

Caratteristica di quei perossidi od *ossidi di sopralimite* è di agire talora anche da riducenti, così già dicemmo (pag. 54) che:

$$Ag_2O + H_2O_2 = H_2O + Ag + O_2$$

e spiegammo questo comportamento coll'ammettere che nell'acqua ossigenata i due atomi di ossigeno fossero legati insieme per una affinivalenza. Altrettanto dicasi per l'ossido di bario, di cui la formula di costituzione è $Ba{<}^{O}_{O}$.

Esistono anche perossidi di elementi metalloidici; così abbiamo conosciuto l'anidride persolforica S_2O_7 (pag. 146) che dà luogo all'acido persolforico $(HSO_4)_2$. Caratteri anche di tali *perossidi* e *peracidi* è l'instabilità, l'energia ossidante e la proprietà di ridurre alcuni corpi ricchi di ossigeno, svolgendo questo elemento allo stato libero, il che dà diritto a ritenere che in essi esistano atomi di ossigeno legati instabilmente fra loro.

Idrato di bario = $Ba(OH)_2$. — Si ottiene idratando l'ossido e cristallizza con 8 mol. di H_2O; ha reazione alcalina, e assorbe dall'aria anidride carbonica; è assai solubile nell'acqua, la sua soluzione dicesi *acqua di barite.*

Carbonato di bario = $BaCO_2$. — In natura forma la *witherite*, è insolubile in acqua. Si può preparare come il carbonato di calcio e di stronzio, per precipitazione e forma allora una polvere bianca assai pesante. A elevatissimo calore perde anidride carbonica convertendosi in ossido, ma tale scomposizione non si compie che a 1500° e lentamente.

Solfato baritico = $BaSO_4$. — Forma la *baritina* o *spato pesante* dei mineralogisti. Si prepara artificialmente trattando il carbonato (ovvero il cloruro disciolto nell'acqua) con acido solforico:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,HCl.$$

È quasi affatto insolubile; in natura si trova cristallizzato in prismi trimetrici.

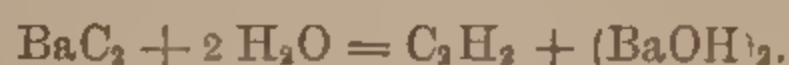
Solfuro di bario = BaS. — È bianco grigiastro: somiglia al solfuro di calcio e si ottiene dal solfato riducendolo con carbone. Si conoscono anche un trisolfuro (BaS_3), e un pentasolfuro (BaS_5).

Nitrato di bario = $Ba(NO_3)_2$. — Si ottiene dal carbonato con l'acido nitrico: è anidro, cristallizzato in ottaedri, solubile nell'acqua.

Cloruro di bario = $BaCl_2$. — Cristallizza con 2 mol. di acqua: si ottiene, come quello di calcio, dal carbonato (o dal solfuro) con l'acido cloridrico: ed è solubile nell'acqua, insolubile nell'alcol assoluto. È assai impiegato nell'analisi chimica, perchè la sua soluzione è un *reattivo* sensibile per la ricerca dell'ione SO_4''.

Fosfati di bario. — Somigliano a quelli del calcio: il fosfato tribaritico = $Ba_3(PO_4)_2$ è insolubile nell'acqua: il dibaritico $BaHPO_4$ è quasi insolubile: il monobaritico o biacido = $Ba(H_2PO_4)_2$ è solubile nell'acqua.

Carburo di bario = BaC_2. — Si ottiene scaldando nel forno elettrico il carbonato di bario naturale con carbone analogamente al carburo di calcio. È anche preparato per trasformarlo in *barite*, poichè con acqua forma acetilene e idrato di bario:

$$BaC_2 + 2\,H_2O = C_2H_2 + (BaOH)_2.$$

I composti del bario si riconoscono alla fiamma perchè dànno colorazione giallo-verde, e perchè le loro soluzioni precipitano coll'acido solforico, coi solfati alcalini, e perfino con la soluzione diluitissima di solfato di calcio, il solfato baritico che è insolubile anche nell'acqua regia. Con una soluzione di acido fluosilicico precipitano fluosilicato di bario insolubile, a differenza dei sali di stronzio.

Riepilogo dei metalli alcalino-terrosi. — I tre metalli, Ca, Sr, Ba, che abbiamo chiamati alcalino terrosi, funzionano solo da elementi elettropositivi (metallici) e si comportano sempre come bivalenti e quindi tutti i loro composti corrispondono ad un solo tipo di combinazione $R^{II}X^{I}_2$.

I carbonati sono tutti insolubili; la solubilità degli idrati va crescendo col crescere del peso atomico, l'inverso accade invece per la solubilità dei solfati e della massima parte degli altri sali.

---

220. **Colorazione delle fiamme ed uso dello spettroscopio nell'analisi chimica.** — Abbiamo notato nel parlare dei metalli alcalini, terroso-alcalini e delle loro combinazioni, che queste sostanze esposte alla fiamma comunicano ad essa colorazioni particolari. Di questa importante proprietà, che hanno anche altri metalli, ci serviamo come mezzo per riconoscere gli elementi da soli, ed anche quando due elementi, che dànno colorazioni diverse, sono mescolati insieme: così in una fiamma colorata da sali potassici e sodici insieme, si può traguardandola con un vetro azzurro (che assorbe e trattiene i raggi gialli) riconoscere la colorazione violetta propria dei sali potassici.

A rendere però molto più sensibili tali ricerche serve uno strumento detto *spettroscopio* (fig. 161), che descriviamo brevemente come abbiamo fatto per gli apparecchi di fisica, che sono indispensabili anche al chimico.

Spettroscopio. — Questo apparecchio è costituito da una piattaforma circolare di metallo sostenuta da una colonna con tre p[illegible], sopra la quale gira orizzontalmente

Nel centro è collocato un prisma di *flint-glass* disposto in modo da produrre la *minima deviazione*. Inoltre, dallo stesso piatto orizzontale partono 3 piccoli' cannocchiali. Quello a sinistra è detto di osservazione, ed è capace di ingrandire 4 o 6 volte. Il cannocchiale a destra è più propriamente un tubo collimatore, che invece di oculare ha una lastrina di metallo divisa in due parti mediante una fenditura verticale, che si può allargare e stringere a volontà

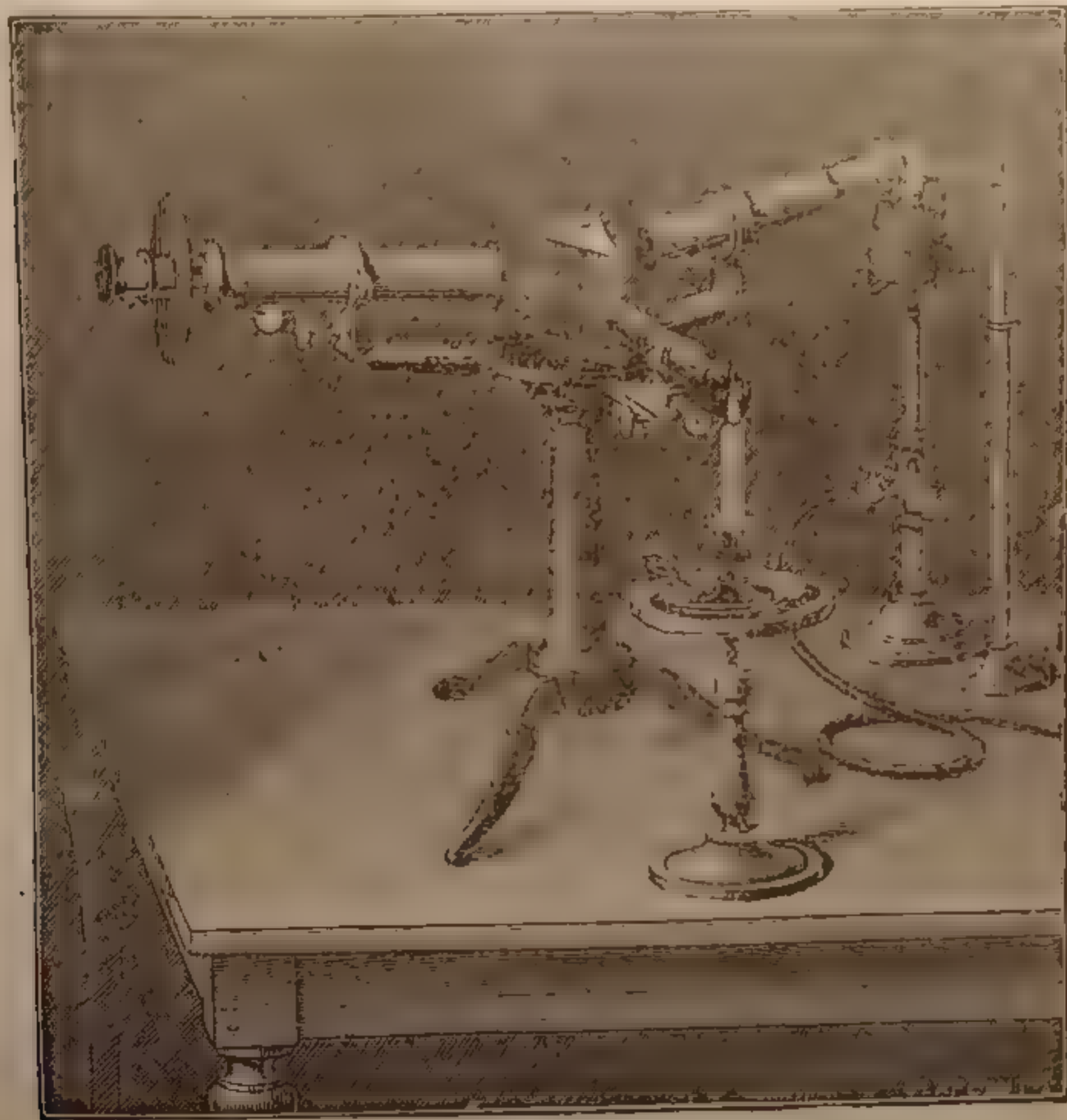



Fig. 161.

mediante una piccola vite. La parte inferiore di questa fessura è coperta da un piccolo prisma, che impedisce l'ingresso dei raggi di luce che arrivano nella direzione del tubo collimatore, mentre per *riflessione totale* vi fa arrivare quelli di un'altra sorgente luminosa quando si vogliono confrontare due spettri. Finalmente il cannocchiale che è in mezzo ha un obbiettivo, e invece dell'oculare una lamina di vetro sulla quale è tracciata una scala micrometrica orizzontale. L'immagine di questa scala, illuminata da una candela, viene a riflettersi sulla faccia del prisma da cui emergono i raggi luminosi, ed osservata insieme allo spettro, serve a fissare la posizione delle diverse righe colorate.

I cannocchiali sono disposti in modo che guardando nel tubo di osservazione si vedano nel medesimo campo l'immagine della scala micrometrica e lo spettro prodotto da un fascio di luce che traversi la fenditura del tubo di fronte.

Dinanzi alla fenditura si pone una lampada a gas, non luminosa e molto calorifica; nella quale mediante un uncinetto di platino sostenuto da un sopporto si può introdurre la sostanza da volatilizzare.

Se la temperatura di un semplice becco Bunsen non si crede sufficiente a produrre la volatilizzazione del corpo sottoposto all'esperimento, conviene

[illegible] ... le elettriche fra due punte di platino, una delle quali emerge appena dalla soluzione della sostanza da analizzare.

Il prisma centrale dell'apparecchio si tiene in generale coperto da una camera ... di metallo annerita nella parte interna (che nella figura non si vede) acciocchè non riceva altri raggi di luce tranne quelli della sorgente luminosa da analizzare e della fiamma che illumina la scala.

Lo spettro dei gas si può osservare facendo scoccare le scintille elettriche prodotte da un rocchetto di Ruhmkorff in tubi di vetro di forma speciale (tubi di Plücker), in cui vi sono agli estremi — alquanto rigonfi — due fili di platino che traversano le pareti del tubo. La parte centrale di questi tubi è capillare e divien molto luminosa al passaggio della scarica elettrica nel gas, che deve esser assai rarefatto. Si pone appunto questa parte del tubo dinanzi alla fenditura dello spettroscopio.

Oggi si fanno spettroscopi con più prismi e di altre forme, per la descrizione de' quali rimandiamo a libri speciali.

Molto usati dal chimico sono gli *spettroscopi a visione diretta* in cui osservando la fiamma con un semplice cannocchialetto, si può ben distinguere lo spettro. Ciò è ottenuto con una serie di prismi che *disperdono* i raggi di diverso colore senza deviarli sensibilmente.

Riscaldando fino a renderli incandescenti i corpi solidi, ed esaminando poi lo *spettro*, [1] che si ottiene mediante un prisma, questo appare continuo, ossia si mostra come una serie continua di colori, che vanno gradatamente e senza interruzione dal rosso al violetto.

Esaminando invece con lo spettroscopio lo *spettro* della luce solare si osserva ancora la stessa serie digradante di colori; ma questi sono di tanto in tanto separati da alcune righe oscure (*linee di Fraunhofer*), che occupano una posizione fissa nello spettro. Le più evidenti di tali linee si sogliono indicare colle lettere maiuscole dell'alfabeto procedendo dal rosso al violetto. Così la linea A trovasi nella regione rossa, le linee B e C nella regione del color arancio, la D nel giallo, la E nel verde, la F nel turchino, la G nell' indaco e H nel violetto. (Vedi tavola colorata degli spettri.)

Ponendo sulla fiamma di un becco Bunsen sopra un filo di platino una piccola quantità di un sale, e osservandone lo spettro si scorgono delle righe luminose caratteristiche del metallo che contengono.

Nella tavola colorata degli spettri si vedono le righe luminose più caratteristiche dei diversi elementi indicati a lato di ciascuno di essi, e così una riga gialla per il sodio in corrispondenza della riga D di Fraunhofer, due righe rosse fra A e B ed una violetta fra G ed H per il potassio ecc.

I gas e i vapori esaminati come sopra fu detto dànno uno spettro formato da gran numero di righe che si succedono a brevissima distanza in modo che lo spettro è quasi continuo come l'idrogeno, l'ossido di carbonio e l'idrogeno solforato.

221. Analisi spettrale. — Riconosciuto che la posizione delle striscie oscure e luminose negli spettri discontinui è caratteristica e costante per ogni elemento, si è applicato lo studio degli spettri a ricono-

---

[1] Dicesi *spettro* la successione delle varie radiazioni luminose ottenuta utilizzando la *dispersione* effettuata da un prisma.

scere la presenza di molti di essi, fondando così un [illegible] analisi che dicesi spettrale, e che devesi a Kirchhoff e Bunsen [illegible]

L'*analisi spettrale* è di grande utilità pel chimico oltre che per la sua grande sensibilità, anche perchè la simultanea presenza di più sostanze non impedisce la produzione delle linee caratteristiche di ognuna di esse. Con questo mezzo si è potuto riconoscere l'esistenza prima, e poi la diffusione di certi metalli rari, come il litio, il cesio, il rubidio, il tallio, l'indio.

Così nello spettro del litio si vede una intensa linea rossa presso la C di Fraunhofer, e una seconda più sbiadita presso la D; nello spettro del calcio si hanno varie striscie rosso-arancio fra la C e la D e alcune fascie gialle e giallo-verdastre verso la D e dopo la D, nonchè una linea ben distinta azzurra nella regione violetta dello spettro presso la linea G. Nello spettro del bario si vedono nella prima regione dello spettro presso la C e fino alla linea F varie striscie rosse, aranciate, gialle e verdi, fra le quali più spiccate sono le verdi più chiare fra la D e la E; e così via dicendo. (Vedi tavola degli spettri.)

La sensibilità di questo metodo di analisi è tale che si può riconoscere la presenza di

milligr.	0,001	di	bario
»	0,000 05	»	cesio
»	0,000 000 3	»	sodio ecc.

Si è perfino potuto, esaminando con perfezionatissimi spettroscopi la luce delle stelle, accertate che la loro composizione è analoga a quella della terra. Alcuni elementi furono con tale mezzo scoperti nel sole. L'*elio* ad esempio fu scoperto prima nella fotosfera solare, studiandone lo spettro, che sulla terra e gli altri *gas inerti* dell'aria *argo*, *neo*, *cripto* e *xenó* furono pure studiati e identificati, come dicemmo, per mezzo della analisi del loro spettro.

I metalloidi in generale dànno spettri di poca intensità luminosa.

Quando la luce bianca si fa passare attraverso a corpi trasparenti o a soluzioni colorate, queste assorbono alcuni raggi e ne lasciano passare altri, e lo spettro non appare più intero, ma interrotto da linee o fasce nere corrispondenti per la posizione alle diverse specie di raggi assorbiti. Si hanno così gli *spettri di assorbimento*.

Anche i gas, come i vapori di bromo, di iodio, di cloruro sodico e simili presentano questo fenomeno. In generale ogni sostanza allo stato di vapore è capace di assorbire quelle stesse radiazioni che essa emette allorchè sia resa incandescente. Ad esempio lo spettro di assorbimento dei vapori di sodio mostra una linea nera nel posto della riga gialla caratteristica dello spettro di emissione del sodio. Lo spettro così ottenuto dicesi anche *invertito*.

XIX. — Altri metalli del secondo gruppo
Berillio - Magnesio - Zinco - Cadmio - Mercurio

I metalli di questo gruppo si ravvicinano per la valenza e per alcune loro proprietà ai metalli alcalino terrosi; ne differiscono però perchè possono formare anche dei composti in cui questi elementi si comportano come elettronegativi.

222. **Berillio o glucinio.** Be (o Gl) = 9,1. — Questo metallo si dimostra affine al magnesio più che ad altri. Trovasi nello *smeraldo*, che è un doppio silicato di alluminio e di berillio = $(SiO_3)_6Al_2Be_3$.

Si può ottenere il berillio metallico, scaldando con sodio il fluoruro doppio $BeF_2 . 2KF$. È solido, assai duttile e il suo peso specifico è = 1,64. Fonde a circa 950°. Non scompone l'acqua neppure al calor bianco, nè si ossida all'aria. Non è attaccato dall'acido nitrico diluito, invece si scioglie facilmente negli acidi cloridrico e solforico con sviluppo di idrogeno.

Ossido e idrado di berillio. — Si conosce un solo ossido di berillio = BeO ed è una polvere bianca insolubile negli acidi che si ottiene per arroventamento dell'idrato.

L'idrato = $Be(OH)_2$ che si forma trattando coll'ammoniaca la soluzione dei sali di berillio, è bianco gelatinoso, solubile negli acidi. Può funzionare anche da acido debole combinandosi colla soda e colla potassa a formare dei sali come ad es.: Na_2BeO_2 in cui il berillio ha funzione di elemento elettronegativo.

Il **solfato di berillio** = $BeSO_4$, cristallizza con 4 o con 7 molecole di H_2O ed in questo secondo caso è isomorfo col solfato di magnesio; forma sali doppi coi solfati alcalini, cristallizzati con tre molecole di acqua.

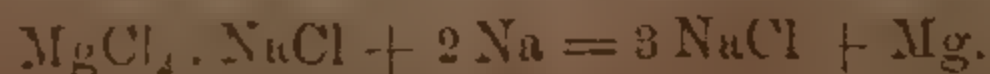
Il **cloruro** = $BeCl_2$, si ottiene scaldando l'ossido con carbone in corrente di cloro, o sciogliendo l'idrato in acido cloridrico. Cristallizza con $4 H_2O$.

Il **carbonato** = $BeCO_3$ è solubile in acqua e perde facilmente CO_2 convertendosi in ossido.

Il nome di glucinio, usato specialmente dagli autori francesi, venne dato a questo elemento, perchè i suoi composti hanno sapore dolce.

---

223. **Magnesio.** Mg = 24,36. — Questo metallo accompagna il calcio in molti minerali, massime nella *dolomite* $MgCa(CO_3)_2$. Trovasi anche come carbonato (*magnesite* e *giobertite*) ed in molti silicati (*olivina*, *serpertino*, *asbesto*, *talco* ecc.). Allo stato libero non esiste mai in natura e si ottiene come il calcio e il bario scomponendo il suo cloruro con una forte corrente elettrica, oppure col metodo di Deville e Caron, facendo agire il cloruro doppio di magnesio e di sodio con sodio metallico secondo che è espresso nella equazione seguente:

$$MgCl_2 . NaCl + 2 Na = 3 NaCl + Mg.$$

È bianco quasi come l'argento, la sua densità è 1,75, e duttile e malleabile: fonde sopra a 700° e distilla a elevatissima temperatura. Brucia svolgendo luce bianchissima ricca di raggi attinici, adoperato perciò, facendo bruciare un filo o della polvere di questo metallo, per fare fotografie in mancanza della luce solare. È solubile facilmente negli acidi. Ad alta temperatura si combina anche coll'azoto formando azoturo di magnesio = Mg_3N_2 di color verde giallastro, che trattato con acqua svolge ammoniaca. Di tale proprietà si trae profitto per separare l'azoto dall'argo, vedi pag. 163.

224. **Composti del magnesio.** - ***Ossido di magnesio*** = MgO. — Si ottiene calcinando il carbonato e dicesi perciò magnesia calcinata; è bianco voluminoso, amorfo; con l'acqua si unisce combinandosi, e forma l'idrato di magnesio. Si usa in medicina e serve anche come rivestimento refrattario (specialmente se contiene alquanto ossido di ferro) nei forni che debbono sopportare altissime temperature. Non è ridotto dal carbone.

È noto anche un perossido MgO_2 che si ottiene dal perossido di sodio con soluzione concentrata di cloruro di magnesio.

Idrato di magnesio = $Mg(OH)_2$. — Precipita dai sali solubili del magnesio mediante idrato di sodio o di potassio con aspetto gelatinoso; è quasi insolubile nell'acqua; ha debolissima reazione alcalina. Lo sciolgono i sali ammonici, con i quali forma sali misti. A caldo perde acqua e si trasforma in ossido.

Cloruro di magnesio = $MgCl_2$ — Cristallizza con 6 molecole di H_2O; scaldato si compone in ossido di magnesio e acido cloridrico:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2\,HCl.$$

Le sue stesse soluzioni acquose per ebullizione perdono acido cloridrico e formano ossicloruro:

$$MgCl_2 + H_2O = Mg\,Cl.OH + HCl.$$

Per tale ragione le acque contenenti cloruro di magnesio corrodono fortemente le caldaie di ferro e non possono essere impiegate per le macchine a vapore. Il cloruro di magnesio si unisce con i cloruri alcalini: in natura esiste la *carnallite*, che è = $MgCl_2 . KCl . 6H_2O$. L'ossicloruro, ottenuto mescolando ossido di magnesio e soluzioni sature di cloruro di magnesio, indurisce rapidamente e viene usato come cemento (*cemento di magnesia*).

Carbonato di magnesio — $MgCO_3$. — È il composto naturale, conosciuto col nome di *magnesite* se cristallizzata, o *giobertite* se amorfa; è isomorfo colla calcite.

Si prepara nei laboratorî e nelle farmacie, dove è molto usato, precipitando una soluzione magnesiaca con carbonato sodico. Il precipitato che si forma, seccato a bassa temperatura, è un carbonato basico ($4\,MgCO_3.Mg(OH)_2.5\,H_2O$) conosciuto sotto il nome di *magnesia alba*, ed ha aspetto di polvere bianca, leggerissima; si ottiene il carbonato neutro facendo gorgogliare anidride carbonica in acqua, in cui sia sospesa la *magnesia alba*. Si può avere col riposo un sedimento cristallino che ha la composizione espressa dalla formola: ($MgCO_3 . 3\,H_2O$).

Solfato di magnesio = $MgSO_4$. — Detto anche *sale amaro* o *kieserite*; cristallizza con 7 molecole di H_2O. A 150° ne perde 6; e sopra 200° perde anche l'ultima molecola di H_2O. È solubile nell'acqua. Forma solfati doppî con i sali alcalini. Ricordiamo, a mo' di esempio, quello di magnesio e potassio, che si trova fra i sali di Stassfurt; è detto *schönite* e corrisponde alla formola

$$MgSO_4 . K_2SO_4 . 6\,H_2O.$$

Il **fosfato trimagnesiaco** = $Mg_3(PO_4)_2$ è unito con quello di calcio nelle ossa ed insolubile. Può ottenersi precipitando un sale solubile del magnesio con fosfato trisodico; in presenza di sali ammonici però si forma un altro sale insolubile, il **fosfato ammonico magnesiaco** = $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$ che ha aspetto di polvere cristallina.

I composti del magnesio sono precipitati dalle soluzioni dei carbonati alcalini. Hanno tendenza a formare sali doppi con altri metalli, e specialmente coi sali ammonici. I sali doppi coi metalli alcalini sono in generale solubili: in presenza di sali ammonici perciò l'idrato ed il carbonato di magnesio non precipitano. Il precipitato più caratteristico che può ottenersi dalle soluzioni magnesiache è il *fosfato ammonico magnesiaco*.

---

225. **Zinco** = 65,37. — Le numerose applicazioni che ha questo metallo lo hanno reso universalmente conosciuto.

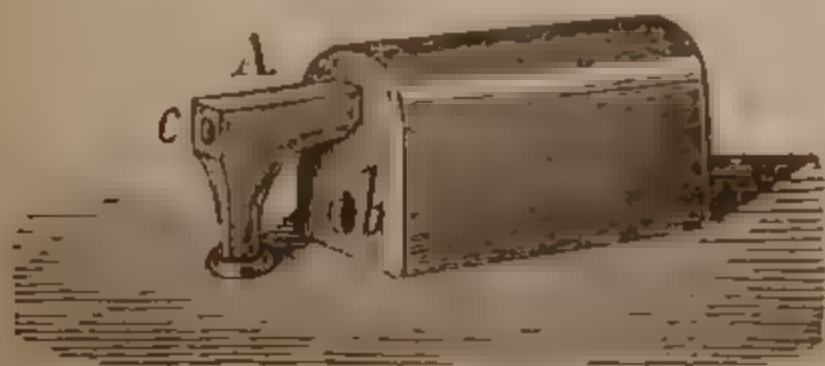



Fig. 162.

Si estrae dai minerali suoi più comuni, che sono la *calamina* (silicato), la *smithsonite* (carbonato) e la *blenda* (solfuro), con un procedimento metallurgico di cui dobbiamo limitarci ad accennare soltanto la successione delle varie operazioni per gli ultimi minerali.

Anzi tutto si torrefanno o si calcinano i minerali per far perdere lo zolfo e l'acido carbonico, e convertire i composti dello zinco in ossido. Poi si mescola il minerale torrefatto con carbone e si espone a forte fuoco, in storte di terra (dette muffole) (fig. 162) dove il metallo vien ridotto, secondo l'equazione:

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Queste muffole (B) sono situate in doppia fila entro forni che col sistema in uso nella Slesia hanno la forma che mostra in spaccato la figura 163. I tubi a sviluppo piegati a gomito delle diverse muffole vanno a sboccare in appositi canali condensatori (C) dove si raccoglie lo zinco fuso e la polvere di zinco.

Lo zinco ha un colore bianco-azzurrognolo; la sua densità è 7,1; fonde a 430°, e distilla a circa 950°. È assai fragile a freddo; a 100°-150° però diventa malleabile e si può laminare, a 200° torna fragilissimo e si lascia polverizzare facilmente. Nell'aria secca non si ossida e conserva anzi il suo splendore; all'aria umida si opaca per un velo di carbonato di zinco, che tutela dalla ossidazione l'interno. Infuocato si accende bruciando con viva luce, e formando ossido (ZnO) bianco polveroso, leggiero.

Lo zinco è solubile negli acidi e nelle soluzioni alcaline concentrate, specialmente se non è chimicamente puro.

Entra a far parte di varie leghe metalliche di cui parlammo nel discorrere del rame; è usato come rivestimento del ferro per proteggerlo dall'ossidazione, il ferro zincato dicesi anche *ferro galvanizzato*.

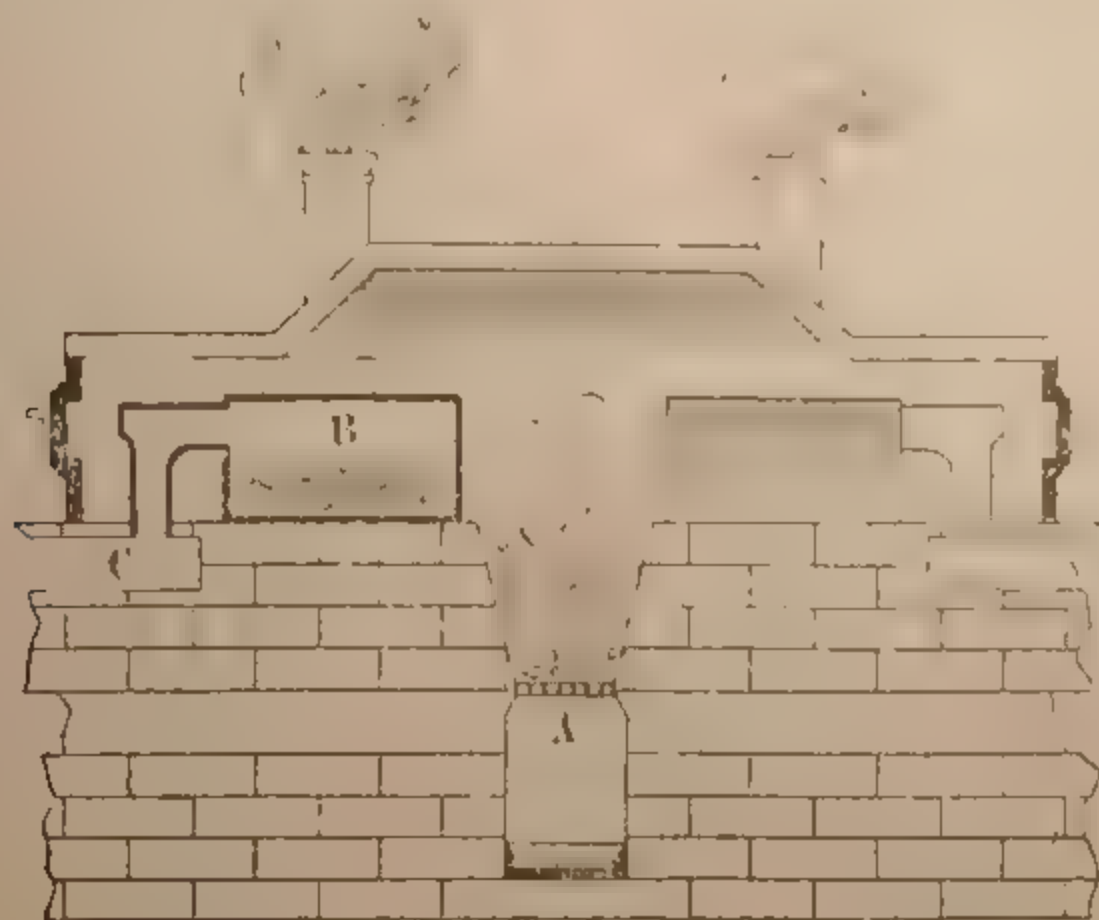



Fig. 163.

226. Composti dello zinco. — L'***ossido di zinco*** = ZnO che si ottiene dalla combustione nell'aria dello zinco fuso, è polvere bianca, leggiera, insolubile nell'acqua, solubile negli acidi. Riscaldato fortemente ingiallisce, e raffreddato torna bianco.

Era conosciuto anche dagli antichi, che lo chiamavano *fiore di zinco, nihil album, lana philosophica*. Oggi è molto usato nelle arti come sostanza colorante bianca col nome di ***bianco o biacca di zinco***. Si prepara anche col carbonato di zinco per calcinazione. È noto anche un perossido ZnO_2 usato in medicina come antisettico.

Idrato di zinco = $Zn(OH)_2$. — Dalle soluzioni dei sali di zinco, mediante idrati alcalini si ottiene precipitato questo idrato in forma di una massa gelatinosa bianca, solubile nell'acqua, con cui forma i sali di zinco, e in un eccesso dell'alcali, per la produzione di *zincati* (es. K_2ZnO_2) sali assai instabili, decomposti dallo stesso acido carbonico, ma che pur tuttavia provano che $Zn(OH)_2$ ha anche debole funzione acida. Si scioglie facilmente in ammoniaca.

Cloruro di zinco = $ZnCl_2$. — Lo zinco si unisce direttamente al cloro per formare questo composto. Si ottiene cloruro di zinco anche sciogliendo il metallo e l'ossido nell'acido cloridrico, ed evaporando la soluzione.

Il cloruro di zinco cristallizza dalla sua soluzione in cristalli trasparenti, deliquescenti ($ZnCl_2 . H_2O$), è bianco, solubilissimo. Quando è anidro è opaco, deliquescente fusibile al calore senza scomporsi. La sua soluzione concentrata, mescolata con l'ossido di zinco, forma una pasta che presto indurisce per la formazione di ossicloruro $ZnCl(OH)$.

Questa pasta stessa ancor molle sul legno o sulla tela ne aumenta la durata e la resistenza. Il cloruro di zinco si adopera anche nella imbalsamazione degli animali. Il così detto *acido dei saldatori*, è un cloruro doppio di zinco e di ammonio.

Solfato di zinco = $ZnSO_4$. — Nei laboratori si ottiene come residuo della preparazione dell'idrogeno (pag. [illegible]). Industrialmente si prepara oltre che per azione dell'acido solforico sullo zinco, anche lisciviando la blenda [illegible] torrefatta, ed evaporando, la soluzione fino a che cristallizza.

Il solfato di zinco è un sale bianco cristallizzato in prismi trimetrici con 7 molecole di acqua ($ZnSO_4 . 7H_2O$), è isomorfo col solfato di magnesio e forma solfati doppi coi solfati alcalini. È fusibile nell'acqua di cristallizzazione e solubile nell'acqua.

Adoperasi in medicina e nell'industria; ed è generalmente conosciuto anche sotto l'antico nome di *vetriolo di zinco* o *vetriolo bianco*.

Carbonato di zinco = $ZnCO_3$. — Esiste in natura e forma la *smithsonite*. Alla superficie delle lastre di zinco lasciate all'aria umida si produce un carbonato basico, e così pure dalle soluzioni dei sali di zinco solubili, con i carbonati alcalini si ottiene pure un precipitato che è un carbonato basico.

Solfuro di zinco = ZnS. — Per mezzo dell'idrogeno solforato da una soluzione di un sale qualunque di zinco alcun poco ammoniacale, si precipita solfuro di zinco (ZnS) bianco, gelatinoso, insolubile nell'acqua, solubile negli acidi minerali anche diluitissimi. È l'unico solfuro dei metalli comuni, che abbia color bianco: in natura non è mai puro ed assume colorazioni diverse.

Le formole dei composti dello zinco e la solubilità del suo idrato nei sali ammonici evidentemente dimostrano che è un metallo bivalente e che ha grandi somiglianze col magnesio. È reazione caratteristica dei suoi sali la formazione del solfuro nelle condizioni sopra accennate. I suoi composti saldati al cannello sul carbone dànno una aureola gialla a caldo e bianca a freddo.

Produzioni ed usi. — L'Italia ha miniere di minerali di zinco assai importanti in Sardegna ed in provincia di Bergamo. La produzione del minerale fu nel 1915 di oltre 81.000 tonn. La lavorazione dei minerali però si fa ancora quasi completamente all'estero, tanto che nello stesso anno si importarono q.li 139.300 di zinco. Oltre per gli usi indicati sopra lo zinco si usa per lamiere e in lega col rame (ottone).

---

227. **Cadmio** = 112,4. — È un metallo che accompagna spesso lo zinco nei suoi minerali, e che ha grande somiglianza con esso; è stato scoperto nel 1818 da Stromeyer ed Hermann.

Essendo più facilmente volatile dello zinco, si ottiene nella distillazione dello zinco avanti descritta, come primo prodotto che si raccoglie a parte e si purifica poi con ripetute distillazioni.

Ha splendore metallico, ma si opaca facilmente all'aria. Ha la densità di 8,6. Fonde a 317° e bolle a 770°. Si scioglie difficilmente in HCl e H_2SO_4 diluiti, facilmente nell'acido nitrico.

Entra a far parte di molte leghe fusibili, e alcuni suoi composti sono usati in medicina.

Al calor rosso brucia formando l'***ossido*** (CdO), giallo a caldo, giallo-bruno a freddo. Cogli acidi dà sali per lo più senza colore, (l'ione $Cd^{\cdot\cdot}$ è incoloro), somiglianti per le proprietà loro ai sali dello zinco. Il ***solfuro*** però è giallo e insolubile negli acidi diluiti.

È notissimo il **solfato** ($3 CdSO_4 . 8 H_2O$), ben cristallizzato e solubile; forma anche cristalli con $7 H_2O$ isomorfi col solfato di zinco. Il **solfuro di cadmio** (CdS),

si ottiene per precipitazione con H_2S dalle solu[illegible] acidificante. Si impiega anche come sostanza colora[illegible]

Il **cloruro** ($CdCl_2$) cristallizza con due molecole di acqua e a differenza [illegible] cloruro di zinco si può seccare senza che si decomponga.

Coi sali d'ammonio i composti solubili del cadmio danno sali complessi contenenti il catione $Cd(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$ coi cianuri alcalini combinazioni contenenti l'anione $Cd(CN)_4''$.

Le soluzioni acide o alcaline dei sali di cadmio precipitano con H_2S il caratteristico solfuro giallo, anche dai composti doppi ora ricordati. Gli idrati alcalini precipitano dai sali di cadmio l'idrato $Cd(OH)_2$ insolubile in eccesso di reattivo, non però dai composti complessi con (NH_3) e (CN). Al cannello i composti del cadmio danno aureola variopinta giallo-rosso-bruna.

---

228. **Mercurio.** Hg = 200. — La sua estrazione, fondata sulla facile volatilità del mercurio, consiste nel torrefare il *cinabro* (HgS) in forni

Fig. 164.

con corrente di aria. Si forma anidride solforosa, mentre si libera mercurio, che all'alta temperatura alla quale si opera è esso pure vaporiz-

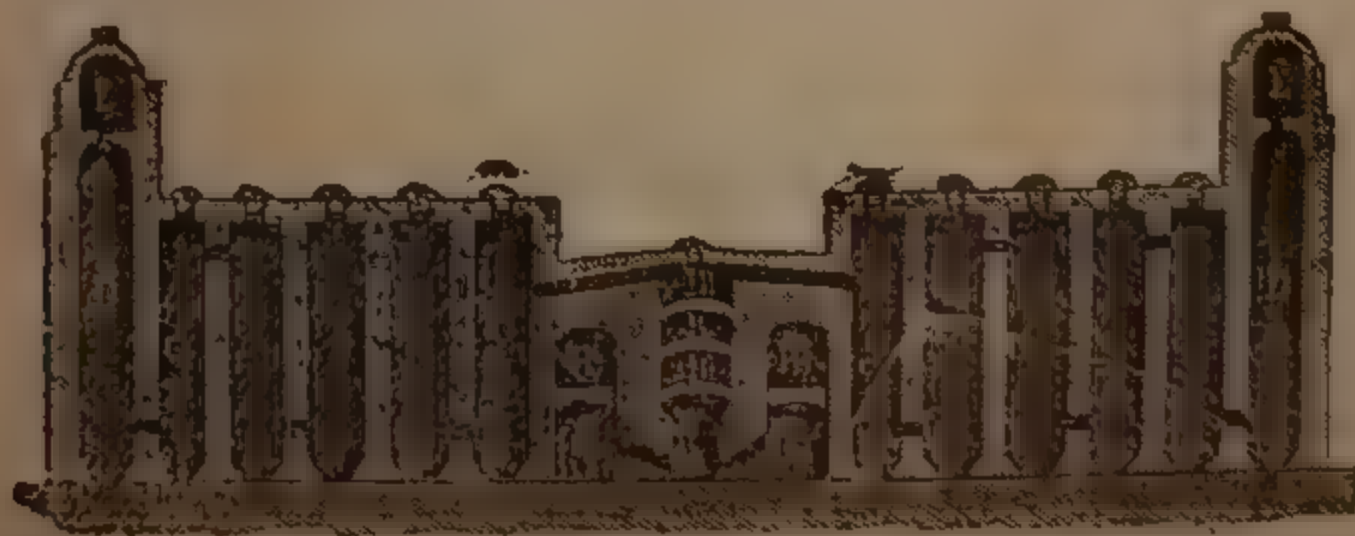



Fig. 165.

zato, e si condensa in camere apposite, come indicano le figure 164 e 165 e come si usava ad Idria; oppure in una serie di allunghe disposte in serie discendenti, come si usa in Spagna.

Si può anche fare a meno dell'aria, distillando una mescolanza di cinabro e ferro metallico.

$$HgS + Fe = FeS + Hg.$$

Alle miniere del monte Amiata (Grosseto) ed in alcune estere, sono assai usati i forni Cermak-Spirek in cui il minerale discende automaticamente su diverse serie di tegole refrattarie verso la parte inferiore in cui brucia il combustibile. I gas salgono invece in senso contrario al minerale che scende e trasportano via i vapori di mercurio (insieme ad H_2O, CO, CO_2, aria, SO_2 ecc.) che vengono raccolti in appositi apparecchi condensatori.

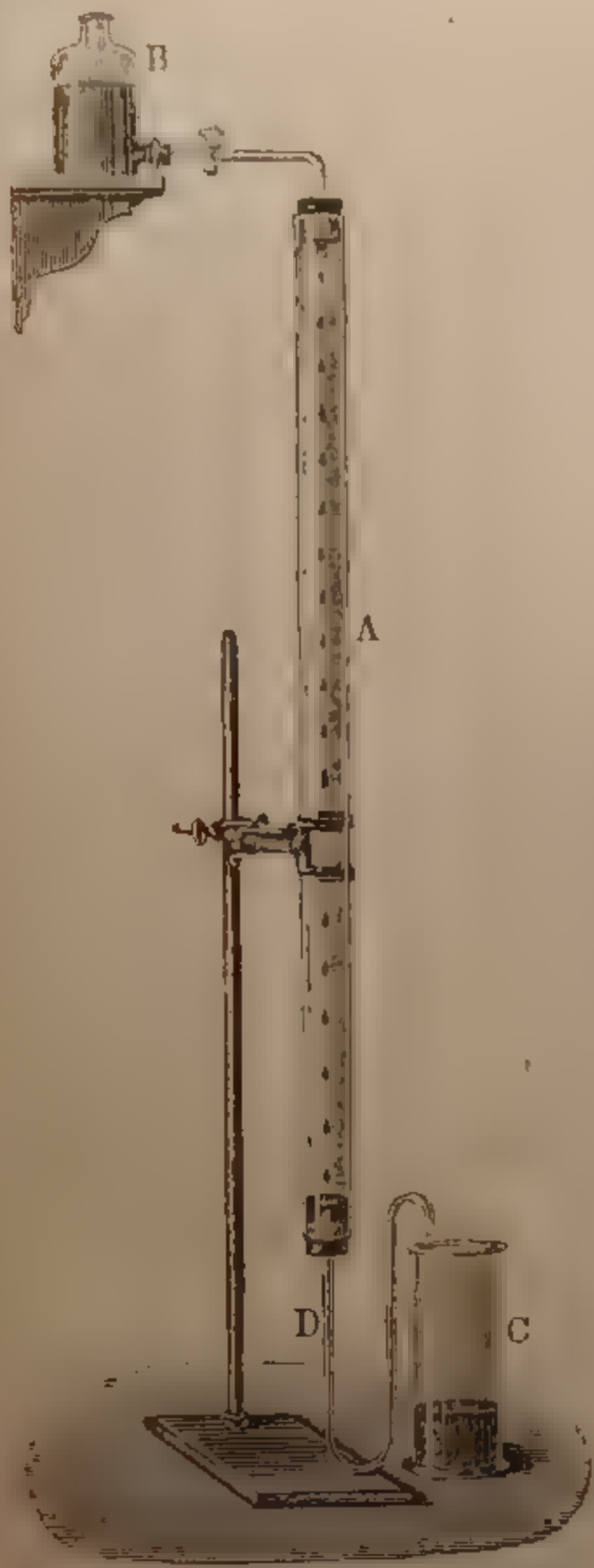
Fig. 166.

Il mercurio chimicamente puro si ottiene dal mercurio del commercio per mezzo di nuove distillazioni. Per filtrazione attraverso la pelle del camoscio non può purgarsi che dalle sostanze sospese. Si purifica assai bene dai metalli estranei facendolo cadere a piccole gocciolette entro un tubo di vetro molto alto contenente acido cloridrico, che a freddo non lo attacca. L'apparecchio che si usa è rappresentato nella figura 166; il mercurio impuro si fa cadere a goccie dal recipiente B nel tubo A contenente l'acido cloridrico. Questo tubo è chiuso al fondo con un tappo per cui passa un tubo di vetro piegato ad U; si capisce facilmente che il mercurio per il suo rilevante peso specifico sostiene la colonna dell'acido e nel recipiente C passa solo il mercurio che si è purificato.

A temperatura ordinaria è liquido argentino di densità = 13,59; diviene solido a — 38°,85 e bolle a 355°.

Allo stato di vapore la sua molecola è formata di un solo atomo, poichè il suo vapore avendo la densità = 100 (riferita a $H_2 = 1$), il suo peso molecolare è 200; quanto appunto è anche il peso atomico del mercurio dedotto dall'esame dei suoi composti.

Si allega coi metalli e forma le amalgame (pag. 300); fra le quali sono notissime ai chimici quelle del potassio e del sodio, che si producono con svolgimento di calore; quella dello stagno, che serve per fare specchi, e quella di oro, che si utilizza per l'estrazione di questo metallo.

Le amalgame di sodio e di potassio si decompongono a contatto dell'acqua svolgendo idrogeno. La reazione è però molto più lenta

che col sodio e potassio metallici, talchè sono di frequente impiegate in varie operazioni come sostanze riducenti. Il contrario avviene per l'amalgama d'alluminio (v. pag. 285).

Le sue principali proprietà chimiche sono: che non si ossida all'aria alla temperatura ordinaria, nè a contatto dell'acqua; non è attaccato dall'acido solforico nè dal cloridrico a freddo; è disciolto dall'acido nitrico. Si combina direttamente con gli alogeni, e si unisce con lo zolfo se è debolmente riscaldato o triturato con esso in un mortaio.

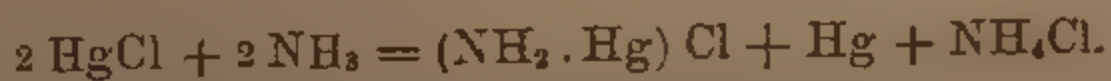
Il mercurio è un elemento nocivo agli organismi: i suoi composti sono velenosi; ed esso stesso anche alla temperatura ordinaria emette vapori, che sono, a lungo andare, pericolosi a respirarsi.

Ossidi di mercurio. — Si conoscono due ossidi di mercurio; uno *mercurico* (HgO) che si ottiene riscaldando mercurio all'aria, rosso, polverulento, cristallino; l'altro *mercuroso* (Hg_2O) nero, che si ottiene per precipitazione del nitrato mercuroso nel modo che ora sarà detto. Si conoscono del pari due intere serie di sali corrispondenti ai due ossidi, che vengono detti sali mercurici e mercurosi (o mercuriosi).

229. **Composti mercurosi.** - ***Ossido mercuroso*** = Hg_2O. — Si ottiene precipitando una soluzione di nitrato mercuroso con potassa caustica. È instabile alla luce e al calore; si scompone in mercurio metallico e ossido mercurico ($Hg_2O = HgO + Hg$) e può l'ossido mercurico a più elevata temperatura scindersi poi in ossigeno e metallo.

Nitrato mercuroso — $HgNO_3$. — Se si pone a contatto con acido nitrico diluito una quantità eccedente di mercurio, e si lascia tutto a sè per alcuni giorni, si troverà il mercurio, coperto di cristalli in forma di lamine, le quali sono di nitrato, che corrispondono alla formola $HgNO_3 . 2\,H_2O$. Poca acqua acida li scioglie; ma aggiungendo nuova acqua si precipita un sale basico, bianco giallognolo, della composizione $HgNO_3 . HgO$, mentre per l'azione dell'acido nitrico liberatosi, rimane in soluzione una parte del sale. Con poche goccie di acido nitrico si può sciogliere il sale basico. Col nitrato mercuroso si preparano l'ossido e il cloruro.

Cloruro mercuroso = $HgCl$ o Hg_2Cl_2. Si prepara precipitando la soluzione di nitrato mercuroso con acido cloridrico diluito, o con una soluzione di cloruro di sodio. Il precipitato che si forma è bianco, amorfo, insolubile nell'acqua: è conosciuto in medicina fino da tempo antico col nome di *calomelano*, che significa *bel nero*, e gli venne dato perchè a contatto degli alcali annerisce. Infatti con soda e potassa caustica forma ossido mercuroso, nero; con NH_3 un misto di cloruro di mercuri-ammonio, e mercurio metallico in stato di estrema divisione: pur esso nero:

$$2\,HgCl + 2\,NH_3 = (NH_2 . Hg)\,Cl + Hg + NH_4Cl.$$

Per via secca si prepara il calomelano scaldando l'altro cloruro di mercurio (mercurico = $HgCl_2$) con mercurio metallico; oppure una mescolanza di solfato mercurico, cloruro sodico e mercurio metallico. Il cloruro mercuroso che si forma, facilmente sublima in massa bianca cristallina.

A questo composto, se si tiene conto del peso molecolare dedotto dalla densità del vapore = 118 ($H_2 = 1$), spetterebbe la formola $HgCl$. È provato ormai peraltro, che nel calomelano allo stato di vapore è avvenuta una dissociazione; si ha cioè in realtà una mescolanza di 1 vol. di Hg ed 1 vol. di $HgCl_2$, che possono essere separati per diffusione, e la molecola del calomelano, per conseguenza, corrisponde alla formola Hg_2Cl_2. Questo fatto fa supporre che il

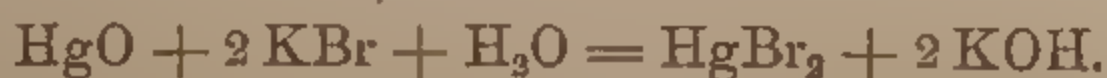
mercurio sia sempre bivalente e che nei sali mercurosi due atomi di mercurio siano legati fra loro: così Hg_2Cl_2 sarebbe $\begin{matrix} Hg\text{-}Cl \\ | \\ Hg\text{-}Cl. \end{matrix}$

Solfato mercuroso $= Hg_2SO_4$. — Si ottiene per l'azione dell'acido solforico concentrato sul mercurio usato in eccesso. È poco solubile nell'acqua; e serve a preparare il calomelano. A caldo si decompone in $2\,Hg + O_2 + SO_2$.

Ioduro mercuroso $= HgI$. — È una polvere giallo-verdastra, che si ottiene mescolando intimamente in un mortaio mercurio e iodio con una piccola quantità di alcol. Si prepara anche per precipitazione, da una soluzione di nitrato mercuroso con una soluzione di ioduro potassico.

Il **solfuro mercuroso** $= (Hg_2S)$ è stabile soltanto al di sotto di 0°: il precipitato che si forma nelle soluzioni mercurose per effetto dell'idrogeno solforato a temperatura ordinaria è un miscuglio di solfuro mercurico e mercurio metallico, come si può vedere anche mediante osservazione microscopica.

230. **Composti mercurici.** - ***Ossido mercurico*** $= HgO$. — È di color rosso vivo quando si ottiene scaldando il mercurio all'aria. Si ottiene anche precipitando colle soluzioni degli idrati alcalini le soluzioni di sali mercurici e allora è giallo. L'una e l'altra modificazione scaldate scuriscono e per raffreddamento tornano di color rosso. Questo composto ha la proprietà di decomporre cloruri, bromuri e ioduri alcalini liberando l'alcali:

$$HgO + 2\,KBr + H_2O = HgBr_2 + 2\,KOH.$$

Nitrato mercurico — $Hg(NO_3)_2$. — Se si scioglie a caldo alquanto mercurio in acido nitrico eccedente, la reazione avviene con violenza; se ne sprigionano vapori rossi, e presto il mercurio è disciolto con formazione di nitrato mercurico (pag. 171). Il nitrato mercurico cristallizza difficilmente dalla sua soluzione (soltanto a — 15°), e in tal caso contiene 8 molecole di acqua di cristallizzazione. La sua soluzione dà con idrato potassico un precipitato giallo arancione di ossido mercurico, e con un cloruro sodico non produce alcun precipitato. La soluzione di nitrato mercurico diluita con acqua dà origine, come già quella del sale mercuroso, a un sale basico; in questo caso il composto è $= Hg(NO_3)_2 \cdot 2\,HgO \cdot H_2O$ e sottoposto a ebollizione si scompone convertendosi in ossido.

Cloruro mercurico $= HgCl_2$. — Riscaldando ossido di mercurio con acido cloridrico, o disciogliendo il mercurio nell'acqua regia si forma cloruro mercurico, che può cristallizzare dalla sua soluzione in prismi a base rombica. Si ottiene anche per azione del cloro gassoso sul mercurio metallico.

In grande si ottiene scaldando fortemente un miscuglio di solfato mercurico e cloruro di sodio:

$$HgSO_4 + 2\,NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4.$$

Il cloruro mercurico si sublima, e di qui gli viene il nome di *sublimato corrosivo*, che porta da antico tempo: è solubile nell'acqua, nella proporzione di 6,5 in 100 parti di acqua alla temperatura ordinaria; nell'alcol è assai più solubile. Colla soluzione degli idrati alcalini precipita l'ossido, giallo o rosso. Fonde a 265° e bolle a 307°.

La formola $HgCl_2$ che esprime la sua composizione, è dedotta dalla densità del vapore, che è 135,5 ($H_2 = 1$). Con l'acido solforoso

o colle sostanze riducenti in [illegible] dosi in calomelano:

$$2\,HgCl_2 + SO_2 + 2\,H_2O = Hg_2Cl_2 + H_2SO_4 + 2\,HCl.$$

L'ammoniaca forma colla soluzione del sublimato il così detto *precipitato bianco*, che si può considerare come una combinazione doppia di mercurio e di ammoniaca ($HgCl_2 + NH_3 = Hg(NH_2)Cl + HCl$); la formola che esprime la composizione di questo composto è la seguente: $H_2{-}N{\lt}^{Hg}_{Cl}$ e giustifica il nome con cui si chiama, ossia *cloruro di mercuriammonio*; poichè si può considerare come cloruro ammonico in cui Hg sostituisce due atomi di idrogeno del gruppo NH_4. Col cloruro di potassio (e di sodio) forma un sale doppio $HgCl_2.KCl.H_2O$ assai più solubile del *sublimato* puro.

Il sublimato corrosivo è un veleno potentissimo. Come quasi tutte le sostanze venefiche è un energico antisettico.

Ioduro mercurico $= HgI_2$. — È una polvere rossa scarlatta, che si prepara per precipitazione da una soluzione di cloruro mercurico con ioduro di potassio. Non bisogna eccedere nell'aggiungere ioduro, perchè altrimenti il precipitato si scioglie e si forma un sale doppio. Questa soluzione trattata con potassa caustica costituisce il *reattivo di Nessler*, che con minima traccia di ammoniaca dà una colorazione gialla.

Si può ottenere pure cristallizzato per sublimazione. È dimorfo; cristallizza cioè a 130° in prismi trimetrici gialli che per raffreddamento si convertono in ottaedri dimetrici rossi. Si usa anche in medicina.

Solfato mercurico $= HgSO_4$. — Si prepara come il solfato mercuroso; peraltro a caldo e con un eccesso di acido invece che di metallo.

È una polvere bianca poco solubile, che con acqua forma un sale basico, $HgSO_4.2\,HgO$. Può dare sali doppi coi solfati alcalini, isomorfi coi sali doppi di magnesio e zinco.

Serve per la preparazione del sublimato.

Solfuro mercurico $= HgS$. — Il cinabro, di cui dicemmo, è *solfuro mercurico* naturale. Ottenuto per azione dell'idrogeno solforato sulle soluzioni di sali mercurici, invece che rosso, come in natura, è nero. Il solfuro mercurico nero per sublimazione si converte nella modificazione colorata in rosso.

Per il *cianuro di mercurio*, v. pag. 215.

Solfocianato mercurico $= Hg(CNS)_2$. — Si ottiene facendo reagire un sale mercurico col solfocianato di potassio. Bruciando rigonfia enormemente lasciando un residuo voluminoso che talvolta assume strane forme di serpente (serpente di Faraone).

I sali mercurosi precipitano in nero cogli alcali caustici; con acido cloridrico o cloruri formano un precipitato bianco (cloruro mercuroso) che annerisce cogli alcali. I sali mercurici precipitano in giallo cogli idrati alcalini, non precipitano con acido cloridrico, con ioduro potassico dànno un precipitato rosso, solubile in eccesso.

I composti di mercurio tutti facilmente si riconoscono, perchè riscaldati si volatilizzano, e misti con soda o calce svolgono mercurio che si sublima in goccioline. Una lamina tesa di rame immersa nelle soluzioni dei sali di mercurio si copre di uno strato grigio di mercurio, che diviene lucente se si strofina e scompare per riscaldamento.

231. **Riepilogo del gruppo.** — I metalli studiati in questo capitolo appartengono come gli alcalino-terrosi al II gruppo del sistema periodico. Anche le loro proprietà fisiche e chimiche variano gradatamente col crescere del peso atomico come si può rilevare dal seguente specchio:

	Be	Mg	Zn	Cd	Hg
Peso atomico	9,1	24,32	65,37	112,4	200,6
Peso specifico.	1,64	1,75	7,1	8,6	13,6
Punto di fusione. . . .	sopra 900°	sopra 700°	419°	317°	— 38°,85
Colore del solfuro . . .	—	—	bianco	giallo	rosso o nero
Solubilità del solfuro .	in acqua	in acqua	acidi dil.	acidi conc.	acqua regia

Sono tutti bivalenti eccetto il mercurio che ha il peso atomico più elevato di tutti (vedi a pag. 357) ed è forse monovalente nei sali mercurosi.

Gli idrati di questi metalli, sono solubili in ammoniaca con formazione di sali complessi, quello del mercurio forma invece coll'ammoniaca composti di mercurio-ammonio insolubili.

La solubilità dei solfuri nell'acqua e negli acidi va diminuendo col crescere del peso atomico; il loro colore aumenta di intensità nello stesso senso. I sali neutri hanno una certa tendenza a formare sali basici; questa proprietà è spiccata specialmente nei composti del mercurio.

Come al solito l'elemento a peso atomico più elevato per le sue proprietà si scosta alquanto dagli altri del gruppo.

Esercizi e problemi. — *Quesiti da risolvere.* — *a*) Il *cemento di magnesia* (v. pag. 353) corrisponde alla composizione $MgCl_2 . 5 MgO . 13 H_2O$. Quanta *giobertite* al 95 % di purezza occorrerà calcinare per ottenere l'ossido necessario a preparare 1 kg. di questo cemento, e quanto cloruro di magnesio cristallizzato e quanta acqua vi si dovrà aggiungere?

b) Quanta *blenda* (contenente 60 % di ZnS) occorrerà impiegare per avere 100 kg. di zinco supposto il rendimento al 95 %?

c) Quanto zinco occorrerà per preparare 250 gr. di solfuro di zinco?

d) Quanto mercurio si ricaverà da 250 chilogrammi di cinabro naturale contenente il 10,26 % di HgS?

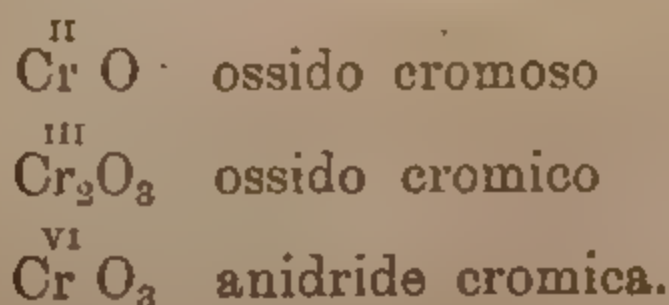
XX. — Cromo ed elementi ad esso analoghi - Elementi rari Radioattività - Manganese

232. **Cromo.** Cr = 52,0. — Trovasi nel cromato piombico di Siberia, e nel *ferro cromato* ($FeO.Cr_2O_3$), che è minerale assai comune. Si ottiene trattando l'ossido cromico in carbone, e meglio ancora con polvere di alluminio (processo Goldschmidt), e si presenta con aspetto di metallo bianco, assai duro, che si lascia però limare e levigare; la sua densità è = 6,8. Si altera all'aria solamente se è riscaldato; deve il suo nome ai bei colori dei suoi composti. Non fonde neppure alla fiamma ossidrica; ma solo nel forno elettrico, a circa 3000°. Il cromo ottenuto col processo Goldschmidt è *passivo* ossia è attaccato pochissimo dagli acidi cloridrico e solforico a freddo, e dell'acido nitrico neppure caldo; ottenuto in altro modo è *attivo*, cioè svolge idrogeno anche a freddo con quegli acidi.

Il cromo dà luogo a tre serie di composti che corrispondono ai tre ossidi:

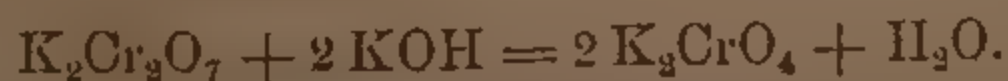
$\overset{II}{Cr}O$ ossido cromoso

$\overset{III}{Cr_2}O_3$ ossido cromico

$\overset{VI}{Cr}O_3$ anidride cromica.

Cominciamo dallo studio dei derivati di questo ultimo composto ossigenato del cromo, che sono quelli che più facilmente si ottengono dai composti naturali di questo elemento.

233. **Derivati della anidride cromica.** - ***Bicromato potassico*** = $K_2Cr_2O_7$. — Fondendo il ferro cromato naturale con nitro e carbonato potassico si prepara questo sale, dal quale poi si ricavano tutti i composti di cromo. Si ottiene anche riscaldando il ferro cromato con calce viva, e convertendo poi il cromato calcico in cromato potassico per doppia scomposizione col carbonato. È un sale rosso, ben cristallizzato in prismi triclini solubile nell'acqua. La sua soluzione è colorita intensamente in giallo rossastro.

Cromato potassico = K_2CrO_4. — A una soluzione di bicromato aggiungendo potassa caustica, si ottiene il cromato potassico giallo, neutro, che può cristallizzare in prismi isomorfi col solfato potassico:

$$K_2Cr_2O_7 + 2\,KOH = 2\,K_2CrO_4 + H_2O.$$

La soluzione di cromato neutro, che ha color giallo, trattata con acido nitrico diviene rossastra formandosi bicromato:

$$2\,K_2CrO_4 + 2\,HNO_3 = K_2Cr_2O_7 + H_2O + 2\,KNO_3.$$

Cromato di piombo. — Precipitando le soluzioni del cromato o bicromato di potassio con soluzioni di sale di piombo si ottiene il cromato di piombo ($PbCrO_4$), di colore giallo brillante, adoperato nella pittura e per vernici, sotto il nome di *giallo cromo.*

Anidride cromica — CrO_3. — Si prepara trattando il bicromato potassico con acido solforico. Cristallizza dalla soluzione in minuti cristalli aghiformi rombici rossi, molto solubili, che scaldati a 250° si decompongono in ossido cromico ed ossigeno.

L'anidride cromica attacca energicamente e prontamente le materie organiche, essendo un potente ossidante. Versando alcol su di essa, si ha deflagrazione e l'alcol brucia mentre si forma ossido cromico Cr_2O_3. Decompone l'acido cloridrico svolgendo cloro. Per il modo onde cede ossigeno è da porsi nella categoria degli energici ossidanti, quale sono l'acido clorico, il biossido di piombo ecc. Coll'acqua ossigenata si ottiene una colorazione azzurra intensa dovuta a formazione dei derivati di un perossido Cr_4O_{13} e il composto ottenuto si separa agitando il miscuglio con etere.

È evidente l'analogia dei derivati dell'anidride cromica (CrO_3) coi derivati dell'anidride solforica SO_3.

All'anidride cromica dovrebbe corrispondere un acido cromico (H_2CrO_4) analogo all'acido solforico (H_2SO_4). Questo acido però non è conosciuto isolato, per quanto siano ben noti i cromati, che dicemmo isomorfi coi solfati. I bicromati hanno costituzione analoga ai pirosolfati (confronta $K_2Cr_2O_7$ con $K_2S_2O_7$).

La costituzione dei cromati si può esprimere così:

$$CrO_2 \begin{matrix} \diagup OK \\ \diagdown OK \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} CrO_2 \diagup OK \\ \quad\diagdown O \\ CrO_2 \diagup \\ \quad\diagdown OK. \end{matrix}$$

cromato potassico — bicromato potassico

Al composto CrO_3 spetta dunque il nome di anidride cromica a cagione della esistenza di questi sali, nei quali il cromo si comporta come elemento elettro negativo, formando rispettivamente gli anioni CrO_4'' (giallo) e Cr_2O_7'' (rosso) caratteristici dei cromati e bicromati.

234. **Composti cromici.** — ***L'ossido cromico*** $= Cr_2O_3$ è un composto verde, che cristallizza in romboedri, e si ottiene in molti modi, in specie calcinando il cromato di mercurio, oppure il cromato ammonico. È conosciuto anche sotto il nome di *sesquiossido di cromo.*

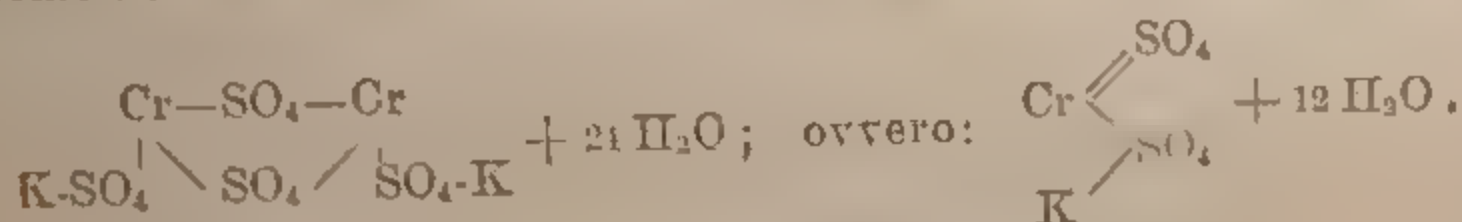
L'***idrato cromico*** $= Cr(OH)_3$ è verde grigio e gelatinoso se precipitato dalle soluzioni dei sali cromici; esistono però diversi idrati uno dei quali ($Cr_2O(OH_4)$ è la base del verde Guignet. Si prepara precipitando la soluzione di un sale di cromo con un alcali. Il precipitato si scioglie nell'eccesso dell'alcali colorandosi in verde intenso e dimostrando così la sua attitudine a funzionare da debole acido; nella soluzione trovasi il *cromato potassico* ($KCrO_2$ derivato dal metaidrato $CrO.OH$), che a caldo si decompone: è alquanto solubile nell'ammoniaca. Da questo idrato si possono ottenere i diversi sali cromici.

Solfato di cromo $= Cr_2(SO_4)_3$. — Sciogliendo l'ossido cromico nell'acido solforico si forma questo sale che cristallizza da [illegible] violetti, con 12 molecole di H_2O. Esso a [illegible] diventa [illegible] e per l'evaporazione depone una massa verde [illegible]. Nella soluzione verde [illegible] si formano ioni complessi *cromosolforici* $[Cr_4O(SO_4)_4]^{\cdot\cdot}$.

Allume di cromo $= Cr_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 . 24 H_2O$. — Il solfato cromico ($Cr_2(SO_4)_3$ + [illegible] H_2O), unendosi col solfato potassico, produce *l'allume di cromo*, del quale è formola data qui appresso, il quale forma cristalli [illegible], contenenti 24 molecole di acqua di cristallizzazione, che si sciolgono nell'acqua colorandola di violetto, la soluzione col calore diviene verde. L'allume di cromo si ottiene ancora trattando il bicromato potassico con acido solforico e l'anidride solforosa:

$$K_2CrO_7 + H_2SO_4 + 3\,SO_2 = K_2SO_4 . Cr_2\,(SO_4)_3 + H_2O$$

ed in modo analogo all'*allume potassico* (v. pag. 286), può essere rappresentato colla formola:

$$\begin{array}{c} Cr-SO_4-Cr \\ K\text{-}SO_4 \quad SO_4 \quad SO_4\text{-}K \end{array} + 24\,H_2O\,; \quad \text{ovvero:} \quad \begin{array}{l} \quad SO_4 \\ Cr \\ \quad SO_4 \\ K \end{array} + 12\,H_2O\,.$$

Il **cloruro cromico** $= CrCl_3$ è violetto, quasi insolubile nell'acqua: ma si scioglie per la presenza di traccie del cloruro cromoso. Si ottiene facendo agire cloro secco sopra ossido cromico misto a carbone, ad elevata temperatura e sublima in forma di laminette cristalline splendenti.

Non esistono sali neutri di cromo con acidi deboli, come acido carbonico, solforoso ecc. Dai sali cromici coi carbonati alcalini, solfuri ecc., o si formano sali basici, oppure precipita l'idrato cromico e gli acidi volatili si svolgono. Ciò mostra che l'idrato cromico è *base debole*, tanto è vero che può anche funzionare di debole acido cogli alcali caustici.

235. **Composti cromosi.** — Riducendo con zinco ed acido solforico il cloruro cromico si ottiene una soluzione azzurra di *cloruro cromoso* $CrCl_2$ che in presenza di ossigeno passa facilmente al verde. Se in tale soluzione si versa un soluto saturo di acetato sodico, ottiensi precipitato l'acetato cromoso, che è l'unico fra i composti cromosi che sia alquanto stabile all'aria.

L'*idrato cromoso* $Cr(OH)_2$ è giallo instabilissimo come l'ossido corrispondente CrO che può ottenersi scaldando l'idrato in corrente d'idrogeno, a moderato calore.

I composti di cromo hanno colori varî. Dai sali dell'acido cromico si possono precipitare facilmente i caratteristici cromati insolubili di argento (rosso mattone) e di piombo (giallo). Si può anche liberare l'anidride cromica, che si riconosce mediante l'acqua ossigenata che colora fortemente in azzurro. Dalle soluzioni contenenti i cationi $Cr^{\cdot\cdot}$ e $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ gli idrati e i solfuri alcalini precipitano l'idrato cromico verde. Fusi alla fiamma con borace producono una massa di colore verde; con salnitro e carbonato sodico danno una massa gialla di cromati alcalini.

236. **Metalli analoghi al cromo. - Molibdeno.** Mo = 96. — Fino dal 1778 Scheele studiò l'acido molibdico, ed alcuni suoi sali metallici, nel 1782 Hjelm riuscì ad isolare il molibdeno riscaldando il suo cloruro in corrente di idrogeno. Si ottiene così sotto forma di polvere grigia che fonde a elevatissima

temperatura dando una massa metallica durissima di color argenteo della densità = 8,6, non è attaccato dagli acidi cloridrico e solforico diluiti, sciogliesi invece facilmente in acido nitrico e in acido solforico concentrato. Esiste in natura come solfuro nella *molibdenite* (MoS_2), e come molibdato di piombo nella *wulfenite* ($PbMoO_4$). È bianco argentino.

Forma tre serie di composti come il cromo. Sono conosciuti vari cloruri di molibdeno, $MoCl_3$, $MoCl_4$, $MoCl_5$, e gli ossicloruri $MoOCl$ ed MoO_2Cl_2.

Coll'ossigeno forma due ossidi (Mo_2O_3 ed MoO_2), e una anidride. L'*anidride molibdica* (MoO_3) è sostanza bianca amorfa, insolubile in acqua e quasi insolubile negli acidi; sciogliesi nell'ammoniaca.

Dall'anidride molibdica derivano diversi acidi polimolibdici (nello stesso modo con cui l'anidride silicica derivano gli acidi polisilicici) e non si conoscono sali dell'acido normale che sarebbe H_2MoO_4 ossia $MoO_2(OH)_2$.

È conosciutissimo il **molibdato ammonico** che è un eptamolibdato $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot4H_2O$, sale cristallizzabile, da cui mediante zinco metallico si possono ottenere belle colorazioni azzurre e verdi dovute ai varî ossidi del molibdeno. La soluzione nitrica di questo sale è reattivo sensibilissimo dell'acido fosforico, perchè forma con esso il **fosfomolibdato ammonico**: $(NH_4)_3PO_4\cdot12MoO_3\cdot4H_2O$ sale giallo, pesante, insolubile negli acidi, solubile in ammoniaca. Un precipitato analogo si ottiene coll'acido arsenico.

Tungsteno o Wolframio. W = 184. — Esiste nella *wolframite* ($FeWO_4$) nella *scheelite* o *tungstato di calcio* ($CaWO_4$) e in altri tungstati.

Allo stato metallico (ottenuto col processo Goldschmidt) ha il peso specifico di 19,1. È durissimo, fonde difficilmente, ma si ossida all'aria. La sua presenza conferisce durezza all'acciaio e lo rende temperabile all'aria. In fili sottilissimi (preparati dal metallo colloidale) è impiegato come il tantalio per fare lampade a incandescenza elettrica, in luogo degli ordinari filamenti di carbone.

Forma per diretta combinazione col cloro un esacloruro WCl_6, che reagisce con acqua dando luogo ad anidride tungstica WO_3. Dall'esacloruro, per riscaldamento in corrente di idrogeno si possono ottenere anche i cloruri WCl_5, WCl_4 e WCl_2.

Forma esso pure tre serie di composti. L'*acido wolframico*, o tungstico $WO(OH)_4$, all'aria perde una molecola di acqua e si converte in un acido $WO_2(OH)_2$ analogo per le sue proprietà all'acido molibdico. Si conoscono anche l'acido diwolframico — $H_2W_2O_7$ e altri poliacidi. Il wolframato di sodio è utilizzato per rendere i tessuti incombustibili.

Uranio. U = 238,5. — È metallo raro; si trova allo stato di ossido nella pecblenda. La sua densità è = 18,7 e fonde oltre 1500°. Forma due serie di composti: uranosi e uranici; i primi sono instabili, per es. l'*ossido* (UrO_2); i secondi sono più stabili ed in essi si comporta come esavalente. Il più importante dei suoi composti è il *triossido* (UrO_3), polvere gialla da cui si ottengono la maggior parte dei suoi sali. Conosciuto sopra tutti è il *nitrato di uranio* in cristalli gialli = $UrO_2(NO_3)_2$, meglio detto *nitrato di uranile* poichè il residuo dell'acido nitrico è unito al gruppo UrO_2 detto *uranile*.

237. Riepilogo del gruppo del cromo. — Al gruppo stesso del cromo appartengono il molibdeno, il tungsteno e l'uranio e insieme formano un gruppo di elementi che si collega a quello dello zolfo, e con esso forma il VI gruppo della classificazione periodica. L'ossido superiore è del tipo $R^{VI}O_3$ (dicemmo già che S_2O_7 è un *perossido*) e l'acido corrispondente: $H_2R^{VI}O_4$ (forma sali del tipo $M'_2R^{VI}O_4$ (solfati, seleniati, cromati, molibdati ecc.) L'energia degli acidi diminuisce come in tutti, gli altri gruppi col crescere del peso atomico: tutti gli elementi sono suscettibili di svariate forme di combinazione.

238. Altri metalli rari. — Negli stessi minerali in cui si trovano molti dei metalli analoghi all'alluminio, e specialmente nella *gadolinite*, nella *cerite* e

nella *auxenite* si trovano anche altri metalli [illegible]
per quanto non abbiano somiglianza alcuna coi metalli di questo gruppo.

Di alcuni di essi già dicemmo insieme ai metalli cui maggiormente si avvicinano, daremo qui di alcuni altri ancora non perfettamente noti pel loro comportamento chimico, qualche breve cenno:

Praseodimo e Neodimo. Si chiamò per qualche tempo Didimo una miscela di due elementi, che Auer von Welsbach nel 1885 dimostrò essere costituita da *Praseodimo* (Pr = 140,6) e *Neodimo* (Nd = 144,3). La loro separazione si compie approfittando della differente solubilità del solfato doppio di tali elementi e di solfato di potassio, in una soluzione concentrata di solfato potassico. I sali di praseodimo sono verdi e dànno soluzioni pure verdi; i sali di neodimo hanno color ametista e dànno soluzioni color porpora.

Il **Samario** (Sa = 150,4). Si separa con grandi difficoltà dai suoi minerali (*ortite* o *thorite*). Forma un ossido Sa_2O_3, polvere bianca che si scioglie negli acidi con colorazione gialla. I suoi sali sono infatti gialli e le loro soluzioni osservate allo spettroscopio presentano bande di assorbimento caratteristiche. L'idrato è bianco gelatinoso insolubile negli alcali.

Il **Gadolinio** (Gd = 157,3) forma un idrato dotato di energica proprietà basica ed insieme al **Terbio** (Tb = 159,2); all'**Erbio** (Er = 167,7) ed al **Tullio** (Tu = 168,5) si trovano nella *gadolinite* minerale della Norvegia e nella *samarskite* della Carolina del Nord.

239. Elementi radioattivi. - Radio. — H. Becquerel fino dal 1896 aveva scoperto che i sali di uranio sono capaci di emettere delle radiazioni analoghe ai raggi X, scoperti dal Röntgen; cioè capaci di attraversare corpi opachi e di impressionare le lastre fotografiche e di scaricare i corpi elettrizzati. Questi raggi non possono essere nè riflessi, nè rifratti, nè polarizzati, e passando attraverso i gas li rendono conduttori dell'elettricità. Simile proprietà fu pure constatata poco appresso per il torio, e in maniera speciale per alcuni campioni di *pechblenda* e di *calcolite*, che M.ᵐᵉ Currie verificò essere più radioattivi dell'uranio puro. Ricorrendo a metodi chimici e fisici di separazione, la stessa signora Currie potè isolare da quei minerali dei composti aventi una radioattività oltre 400 volte maggiore dell'uranio, che furono considerati come composti di un nuovo elemento cui fu dato il nome di *Polonio*.

Finalmente in seguito a lunghe e pazienti ricerche dei coniugi Currie, potè essere constatata la presenza in detti minerali di un nuovo elemento il *radio*, che gode della proprietà indicata in grado infinitamente maggiore degli altri: e di questo elemento (non ancora isolato) furono ottenuti però il cloruro, e specialmente il bromuro allo stato di assoluta purezza.

Per dare un'idea delle difficoltà che furono superate in queste ricerche, basti dire che, per ottenere 2 decigrammi di bromuro di radio, fu necessario lavorare 2 tonnellate di Pechblenda già liberata dall'uranio.

Il **Radio** (Rd = 226,4) è un elemento che presenta grandi analogie col bario, esso colora la fiamma in rosso carminio, e presenta uno spettro d'emissione caratteristico, analogo a quello dei metalli alcalino-terrosi. Il suo peso atomico fu trovato = 226,4, nei suoi composti si comporta come elemento bivalente e perciò esso deve esser collocato nel II gruppo del sistema periodico. I composti del radio trasformano l'ossigeno in ozono ed hanno perciò l'odore caratteristico di tale sostanza. Questi composti emanano continuamente caratteristiche radiazioni ed è ormai provato che emettono continuamente anche calore.

Nella pechblenda trovansi anche composti di bismuto debolmente radioattivi. Radioattivi sono pure i composti di torio, ed in essi Rotherford scoprì per la prima volta la singolare proprietà posseduta anche dai composti del radio, di emettere una *emanazione*, ossia un gas che è temporaneamente radioattivo. Fra le emanazioni del radio si sarebbe accertata la presenza dell'*elio* (v. pag. 161), fatto della più alta importanza che sembra ormai indiscutibilmente provato, e sarebbe il primo esempio di un elemento ottenuto da un altro elemento chimico.

Quanto a ciò che vuolsi pensare di simili fenomeni ci può esser solo concesso di indicarlo brevemente. Dicemmo già che la maggior parte dei fisici e chimici moderni crede gli *atomi* niente altro che sistemi di *elettroni* (v. pag. 308).

Ora poichè in natura ogni sistema di equilibrio ha certi limiti, così il peso atomico, vale a dire il numero di elettroni che possono unirsi a formare un atomo, non sarebbe illimitato, ma al di là di un certo valore e in determinate condizioni, tale equilibrio non sarebbe più possibile e gli atomi tenderebbero a staccarsi in elettroni. Sarebbero appunto gli elettroni lanciati dalla demolizione dell'atomo, che produrrebbero gli effetti che si riscontrano nei corpi radioattivi. Il fatto mostra che solo gli elementi chimici a peso atomico elevatissimo hanno tale comportamento, confermerebbe questo modo di vedere.

Crookes ha ideato un piccolo strumento, lo *spinteriscopio*, con cui si rendono evidenti le proprietà di minime quantità di radio. È questo un piccolo microscopio semplice, nel fuoco del quale sta uno schermo fluorescente di solfuro di zinco, posto dinanzi a una minima quantità di sostanza radioattiva. Osservando all'oscuro lo schermo si vedono di tratto in tratto scintille luminose che appaiono e scompariscono. Sarebbero i punti in cui le molecole del solfuro di zinco sono percosse dagli elettroni lanciati dal radio. Che ciò possa verificarsi senza che la sostanza radioattiva perda apparentemente il peso, si capisce facilmente quando si pensi che misure assai rigorose hanno dimostrato, che un elettrone ha una massa che è circa $\frac{1}{2000}$ dell'atomo dell'idrogeno.

L'emissione continua di calore si spiegherebbe colla restituzione della energia che fu a suo tempo necessaria per condensare gli elettroni ad atomo chimico, e che deve essere stata grandissima. [1]

Fenomeni analoghi a quelli osservati per il radio furono contati per il torio e l'uranio sebbene in grado molto minore. Furono poi scoperti altri elementi radioattivi: il polonio, che viene precipitato insieme al bismuto in numerose reazioni, ed è circa 1000 volte più attivo del radio; l'*attinio* che trovasi insieme alle terre rare e specialmente al lantanio, dai sali del quale si separano quelli dell'elemento radioattivo per cristallizzazione frazionata.

Studiando più accuratamente la decomposizione spontanea e degli elementi radioattivi si sono potute distinguere tre specie di radiazioni emanati da questi contraddistinti coi nomi di *raggi* α, β e γ. I *raggi* α sono poco penetranti (vengono trattenuti da una lamiera d'alluminio di 0,01 m.m. di spessore) e sono pochissimo deviati da un campo magnetico. Rassomigliano a certi raggi che si ottengono in certe condizioni colla scarica elettrica nei gas rarefatti (*raggi canali* di Golbstein) e si comportano come proiettili materiali dotati di velocità uguale a circa 1 : 20 di quello della luce, e carichi di *elettricità positiva. La loro massa è all'incirca uguale a quella di un atomo di elio,* onde Rutherford ha emesso l'ipotesi, ora generalmente accettata, che siano costituiti da atomi di elio che portano due cariche elettriche positive, ossia che hanno perduto due elettroni. È in accordo con questa ipotesi il fatto sperimentale che la quantità di elio che si forma da un determinato peso di radio corrisponde al numero di particelle α perdute in tale periodo di tempo dal radio.

I *raggi* β sono molto penetranti (traversano lastre di alluminio dello spessore di 1 cm.) sono fortemente deviati da un campo magnetico X, sono caricati negativamente e la loro massa è circa 1 : 2000 di un atomo di idrogeno. Sono analoghi a quelli che le scariche elettriche producono nei tubi di Crookes, ossia ai *raggi catodici.* Consistono dunque in elettroni negativi moventisi con velocità pari a quella della luce, cioè 300.000 km. al secondo.

I *raggi* γ sono di natura meno ben definita, alcuni li ritengono analoghi ai raggi X o di Röntgen, altri li credono formati da *doppietti,* cioè coppie di una carica elettrica positiva ed una negativa (elettrone).

---

(1) Secondo J. J. Thomson l'energia accumulata in un grammo di materia è $1.02 + 19^{19}$ ergon = circa 100 milioni di chilogrammi e questa cifra non sarebbe che una piccola frazione di quella che gli atomi possedevano in origine, e che hanno gradatamente perduto per irradiazione. (V. Le Bon, *L'Evolution de la matière,* pagg. 42-43). W. Wien (*Ueber Electronen,* Leipzig, 1895, pag. 21) dice che in un grammo di materia vi è tanta energia da far agire per tre anni una macchina a vapore della forza di 1000 HP.

Dal radio e dagli altri elementi radioattivi emana continuamente un effluvio, chiamato ***emanazione***, che è un vero e proprio gas. L'*emanazione* del radio raffreddata e condensata con aria liquida è un nuovo elemento chimico, pur esso radioattivo appartenente alla famiglia dei gas inerti, che fu detto ***nito***. Questo gas che in recipienti di vetro è fortemente fluorescente, [illegible] liquido a —65° ed ha il peso atomico (e molecolare, v. gas inerti) di 222,4. Si può quindi concludere che il *nito* si forma dal radio per perdita di una particella α (atomo di elio).

Le nozioni più importanti acquistate negli ultimi tempi circa gli elementi radioattivi sono appunto basate sulla natura delle loro radiazioni e sulla velocità di decomposizione delle sostanze radioattive. Per ogni elemento radioattivo si è potuto determinare il *periodo di vita media*, ossia la media dei tempi in cui i singoli atomi possono venir trasformati nei loro prodotti di disintegrazione.

Un elemento radioattivo è dunque una sostanza in via d'evoluzione che perdendo particelle α (atomi di elio) e particelle β (elettroni) si trasforma successivamente in altri elementi più o meno stabili di cui si può determinare la costituzione ed il peso atomico conoscendo il modo di formazione. Infatti un elemento che si formi da un altro per perdita di particelle α avrà un peso atomico inferiore al precedente di quattro unità (peso atomico dell'elio — 4) ed una forma che si ottenga da un'altra per sola perdita di raggi β avrà lo stesso peso atomico ma tante unità di cariche elettriche positive in più quanti sono gli elettroni che ha perduto. Si è potuto così determinare con sufficiente esattezza come l'uranio decomponendosi per perdita di particelle α e β e passando per diversi stadi intermedi di durata definita, si trasformi successivamente in *ionio*, *radio*, *polonio* e finalmente in piombo che è un elemento stabile, cioè non più radioattivo. Ecco la successione di queste trasformazioni.

Elemento	Peso atomico	Vita media	Perdita di particelle	Elemento	Peso atomico	Vita media	Perdita di particelle
1°. *Uranio*	238	8×10^9 anni	α ⟶	2°. Uranio X_1	234	35,5 giorni	β ⟶
3°. Uranio X_2	234	1,65 minuti	β ⟶	4°. Uranio 2	234	3×10^6 anni	α ⟶
5°. *Ionio*	230	2×10^5 anni	α ⟶	6°. *Radio*	226	344^0 anni	α ⟶
7°. Nito	222	3,55 giorni	α ⟶	8°. Radio A	218	4,3 minuti	α ⟶
9°. Radio B	214	38,5 minuti	β ⟶	10° Radio C	214	28,1 »	β ⟶
11°. Radio C′	214	10^6 secondi	α ⟶	12° Radio D	210	24 anni	β ⟶
13°. Radio E	210	7,2 giorni	β ⟶	14° *Polonio*	210	196 giorni	α ⟶
15° Piombo (Radio G)	206	stabile					

Altre due serie di trasformazioni radioattive conosciute sono quelle che discendono dal *torio* e dall'*attinio*; in tutto sono noti circa 35 elementi radioattivi.

240. Gli elementi radioattivi e la classificazione periodica. — Alcuni di questi elementi occupano posti ben distinti nella classificazione periodica degli elementi (v. pag. 294), come il torio, il radio, il piombo ed il nito. Ora per collocare gli altri si deve tener presente che per la perdita di una particella α l'elemento diminuisce di 4 unità il suo peso atomico, mentre perdendo una particella β questo rimane praticamente lo stesso. Inoltre in seguito ad una trasformazione per perdite di particelle α le proprietà del nuovo elemento sono tali che questo partecipa al gruppo di elementi che si trovano due colonne a sinistra, mentre per la perdita di una particella β (malgrado che il peso atomico non varii) l'elemento partecipa delle proprietà di quelli che si trovano nella colonna immediatamente vicina alla destra.

Tale regola per alcuni elementi fu desunta dallo studio diretto delle proprietà (radio. [illegible]), per altri con un metodo basato nella cristallizzazione insieme ad elementi isomorfi.

Si voglia per esempio determinare il gruppo chimico a cui appartiene il Radio D: si faranno cristallizzare diversi sali metallici in sua presenza e si ricercherà coll'elettrometro dove si è localizzata la sostanza radioattiva. Se essa è restata nelle acque madri abbandonando completamente i cristalli il radio D non è dello stesso gruppo dell'elemento con cui si prova. Se al contrario l'ex radioattività si manifesta anche nei cristalli l'elemento radioattivo è isomorfo coll'elemento confrontato ed appartiene al medesimo gruppo. Ora dei diversi sali provati il Radio D cristallizza insieme solo ai cristalli di piombo e di torio (metalli appartenenti al 4° gruppo): perciò esso è un elemento del 4° gruppo.

Collocando però con queste regole i diversi elementi radioattivi essi occupano molte volte il posto già assegnato ad altro *elemento con peso atomico diverso*. Eppure i due elementi sono identici per le proprietà chimiche *malgrado abbiano un diverso peso atomico*. Il Radio D per es.: occupa nel 4° gruppo (insieme ad altri elementi radioattivi) il posto assegnato al piombo. Questi elementi *chimicamente uguali*, ma con peso atomico alquanto diverso che occupano lo stesso posto nella classificazione periodica si dicono ***isotopi***. Per esempio il Radio D ha il peso atomico 210, dopo aver perduto due particelle β ed una particella α ritorna al medesimo posto della classificazione periodica col peso atomico 206, occupando ancora il posto del piombo. Queste ipotesi ebbero splendida conferma sperimentale nel fatto che il peso atomico del piombo ottenuto da minerali radioattivi non è 207,2 come nel piombo ordinario (non radioattivo) ma variabile fra 206,82 e 206,40, ciò che prova essere una miscela di piombo ordinario e piombo radioattivo. Ecco perchè dicevamo (pag. 298) che i pesi atomici hanno per le nostre conoscenze attuali e per la classificazione degli elementi minore importanza dei numeri atomici.

241. Struttura dell'atomo. — Le indagini di cui abbiamo dato qui sopra un breve cenno, hanno permesso di aumentare le conoscenze circa la costituzione dell'atomo in base ad ipotesi che si possono però sottoporre a diversi controlli sperimentali.

Gli atomi degli elementi sarebbero aggregati di particelle β (*elettroni*) e di particelle α che per misure dirette risultano essere cariche di due unità di elettricità positiva. La perdita di una particella β fa spostare di un posto a destra nella tavola del sistema periodico l'elemento così ottenuto in confronto di quello da cui deriva, mentre la perdita di una particella α dà luogo ad un elemento che si trova due posti a sinistra. Il passaggio da un elemento all'altro è perciò caratterizzato dalla perdita (o dall'acquisto) di un numero intiero di cariche elettriche negative o positive. Basterebbe dunque di numerare gli elementi a partire dall'idrogeno e per ordine crescente del loro peso atomico colla serie dei numeri intieri 1, 2, 3 .... ecc. per dare a ciascuno di essi un nuovo coefficiente o ***numero atomico*** di cui Moseley fece rilevare tutta l'importanza dimostrando che sono inversamente proporzionali alla lunghezza d'onda dei raggi X secondari che emettono i medesimi elementi quando vengono colpiti dai raggi X di un tubo di Crookes. [1]

Esiste dunque in tutti gli atomi un costituente comune — l'elettrone — che è anche l'unità di carica elettrica negativa, la cui conoscenza era venuta per lo studio delle scariche dei gas rarefatti e dei fenomeni elettrolitici. Questi corpuscoli hanno una massa di circa 1 : 1800 in rapporto all'atomo dell'idrogeno costituiscono i raggi catodici quando vengono proiettati colla enorme velocità

---

[1] La determinazione di queste lunghezze d'onda fu fatto con un nuovo metodo spettroscopico che consiste nel disperdere queste radiazioni per riflessione su un cristallo di cui la superficie agisce come un reticolo di spettrografia a righe 1000 volte più piccole di questo. Queste esperienze furono una conferma sperimentale dell'ordine di grandezze calcolato per le molecole (vedi pag. 110).

di 50.000 km al secondo, appaiono nella elettrizzazione di tutti i gas ad alta rarefazione, nelle radiazioni dei corpi radioattivi, nella incandescenza dei metalli ed in altri fenomeni fisici e chimici. Uniti in numero diverso a parti di molecole (ioni) ne modificano sensibilmente le proprietà. La loro velocità è variabile col potenziale elettrico che li mette in moto, ma la loro massa è sempre la stessa qualunque siano le circostanze in cui essi si manifestano; è perciò che l'elettrone deve essere considerato come un costituente universale della materia. Per compensare la carica negativa degli elettroni l'atomo — massa elettricamente neutra — deve contenere una carica elettrica positiva che si ha ragione di ritenere contenuta in un *nucleo* centrale piccolissimo, circa 10.000 volte più piccolo dell'atomo intiero. Attorno a questo nucleo positivo, che sarebbe la *vera parte che caratterizza l'atomo* e la quasi totalità della sua massa si aggruppano gli elettroni in numero presso a poco uguale alla metà del peso atomico. L'elio (He = 4) ne contiene 2; il carbonio (C = 12), 6; l'ossigeno (O = 16), 8; ma l'idrogeno (H = 1) sarebbe formato da un nucleo positivo ed un solo elettrone.

Si ritiene che gli elettroni si distribuiscano in gruppi concentrici attorno al nucleo e forse che essi entrino in parte nella costituzione del nucleo centrale, la carica positiva del quale non sarebbe che l'eccesso di carica positiva totale sulla carica negativa degli elettroni inclusi, questa somma algebrica sarebbe identica al *numero atomico dell'elemento*. Gli elettroni della zona esterna più mobili e meno intimamente legati alla compagine dell'atomo, sarebbero più fusibili alle influenze esteriori, e le proprietà che dipendono da essi si modificherebbero quando l'atomo si unisce ad un altro atomo. Cambierebbero in questo caso le proprietà fisiche e chimiche ordinarie le quali, come sappiamo, variano periodicamente col peso atomico. Al nucleo interno apparterrebbero invece le proprietà rigorosamente atomiche, non modificate per la combinazione dell'atomo ad altri atomi eguali le *radiazioni secondarie* X da cui si deduce il numero atomico. Così i diversi elementi *isotopi* che occupano il posto del piombo (es.: Radio B e Radio D) sono chimicamente inseparabili, hanno ugual numero atomico, sebbene abbiano peso atomico diverso.

La valenza viene supposta come stabilita dal numero degli elettroni degli anelli esterni che, come abbiamo detto, godono di una maggior libertà, anzi siccome la somma delle valenze elettropositive ed elettronegative di un elemento è sempre uguale ad 8 (cfr. pag. 112) si può spiegare questo fatto ammettendo che tutti gli elementi dal I° all'VIII° gruppo possano cedere o prendere tanti elettroni da atomi di altri elementi con cui si uniscono, fino a formare il numero di 8 elettroni che costituirebbero un insieme di maggior stabilità. Gli elementi del gruppo O (gas inerti) conterrebbero elettroni in numero tale da formare un numero intero di questi gruppi di elettroni e perciò non avrebbero valenza non potendo nè cedere, nè assumere elettroni da atomi di altri elementi.

242. Manganese. Mn = 54,93. — Si ottiene riducendo uno dei suoi ossidi del carbone in un crogiuolo di calce, contenuto entro un altro crogiuolo di argilla, secondo la equazione:

$$Mn_3O_4 + 4\,C = 4\,CO + 3\,Mn.$$

Si ottiene oggi più facilmente col processo Goldshmidt, riducendo la pirolusite con polvere di alluminio, in forma di una massa metallica splendente. Si ossida facilmente all'aria e perciò la sua superficie mostrasi iridescente. In fina polvere scompone l'acqua alla temperatura di ebollizione. Allegasi coi metalli e specialmente col ferro; [1]

---

[1] La lega detta *ferro-manganese* si ottiene nell'alto forno oppure nei forni elettrici ed è molto impiegata nella siderurgia.

è duro, fonde a circa 1900°, e la sua densità varia secondo i modi di preparazione da 7 a 8. Coll'ossigeno può dare 6 composti:

Ossido manganoso	MnO
Ossido manganico.	Mn_2O_3
Ossido rosso (salino) di manganese	Mn_3O_4
Biossido di manganese.	MnO_2
Anidride manganica.	MnO_3
Anidride permanganica	Mn_2O_7.

Le combinazioni contenenti meno ossigeno (MnO e Mn_2O_3) hanno proprietà basiche, le altre no. Per questa e per le altre ragioni il manganese ha una certa analogia col cromo.

Biossido di manganese $= MnO_2$. — È il composto naturale del manganese più comune (*pirolusite*), che conosciamo fino dalle prime nozioni di chimica, perchè serve alla preparazione dell'ossigeno, del cloro e del metallo stesso.

Si prepara anche artificialmente calcinando il nitrato di manganese, oppure facendo passare una corrente di cloro in una soluzione di sali di manganese resa alcalina. Si precipita allora l'idrato di biossido di manganese ($MnO_3H_2 = MnO_2 . H_2O$) che riscaldato passa allo stato di biossido $= MnO_2$ perdendo acqua.

È adoperato nelle industrie per preparare cloro, vetri, ossigeno, ecc.

Ossido manganico $= Mn_2O_3$. — È la *braunite* dei naturalisti; ottiensi anche scaldando il nitrato manganoso; è bruno e polverulento; con gli acidi produce sali più o meno rossi (manganici), dai quali si separa con gli alcali l'idrato manganico $= Mn(OH)_3$. I sali manganici sono poco stabili.

Tutti gli ossidi di manganese scaldati fortemente nell'aria si strasformano in ***ossido manganoso-manganico*** $= Mn_3O_4$ rosso bruno, che si trova in natura cristallizzato in ottaedri a base quadrata (*Hausmannite*). È detto anche *ossido salino* per ragione analoga a quanto dicemmo per il *minio*.

243. **Composti manganosi.** - ***Ossido manganoso*** $= MnO$. — Sostanza verde, amorfa, che si forma riducendo il carbonato di manganese in una corrente d'idrogeno:

$$MnCO_3 + H_2 = H_2O + CO + MnO.$$

Idrato manganoso $= Mn(OH)_2$. — Si ottiene in forma di precipitato bianco gelatinoso precipitando cogli alcali le soluzioni dei sali manganosi. All'aria imbrunisce rapidamente convertendosi in idrato manganico.

Solfato manganoso $= MnSO_4$. — Sciogliendo il biossido di manganese nell'acido solforico si ottiene in soluzione il solfato, che può cristallizzare in prismi rosei con 4 o 5 ed a bassa temperatura con 7 molecole di acqua di cristallizzazione. Forma sali doppi coi solfati alcalini, cristallizzati con 6 H_2O.

Carbonato manganoso $= MnCO_3$. — Si precipita dal solfato manganoso con un carbonato alcalino. È bianco da principio; ma presto imbrunisce all'aria.

Trattato cogli acidi forma sali rosei (manganosi), che all'aria facilmente si ossidano.

Cloruro manganoso — $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. — Si ottiene come residuo [illegible] preparazione del cloro (pag. 70), oppure sciogliendo l'idrato manganoso in [illegible] cloridrico. È un bel sale color fior di pesco, solubile in acqua. Forma [illegible] esso cloruri doppi coi cloruri alcalini contenenti acqua di cristallizzazione.

Solfuro manganoso — MnS. — Si precipita dalle soluzioni di sali manganosi coi solfuri alcalini: è roseo, imbrunisce lentamente all'aria ed è [illegible] anche negli acidi diluiti.

I sali manganosi solubili sono riconoscibili per il loro colore roseo; e in generale tutti i composti del manganese fusi con potassa caustica e nitro dànno una massa di color verde dovuto al manganato; col borace formano un vetro ametista a fiamma ossidante, incoloro a fiamma riducente.

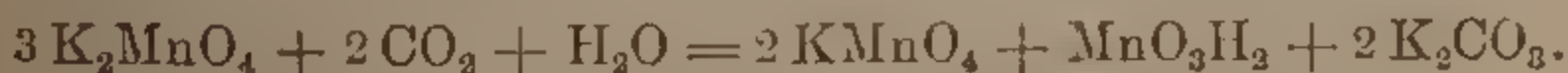
244. Acidi del manganese e loro sali. — Fondendo biossido di manganese e potassa caustica in crogiuolo di nichelio si produce una materia verde, solubile nell'acqua che cristallizza in aghi: questo è il sale dell'acido manganico: ossia è ***manganato potassico*** $= K_2MnO_4$.

La sua soluzione verde è facilmente decomponibile, depone fiocchi bruni di idrato di biossido di manganese, e si colora in rosso violaceo formandosi *permanganato* $= KMnO_4$ (camaleonte minerale), sale di un altro acido più ossigenato, cioè dell'acido permanganico, il quale non si conosce libero:

$$3\,K_2MnO_4 + 3\,H_2O = 2\,KMnO_4 + MnO_3H_2 + 4\,KOH.$$

Gli acidi (anche deboli) affrettano la reazione salificando la potassa.

Coll'anidride carbonica, per esempio, si ha:

$$3\,K_2MnO_4 + 2\,CO_2 + H_2O = 2\,KMnO_4 + MnO_3H_2 + 2\,K_2CO_3.$$

La trasformazione dei manganati in permanganati è effettuata rapidamente anche dall'acqua di cloro:

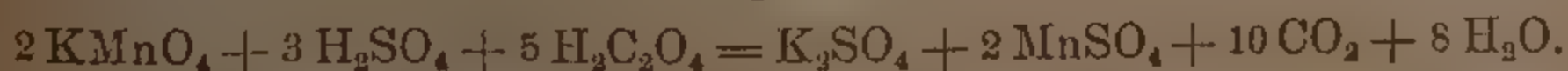
$$2\,K^{\cdot} \ldots MnO_4'' + Cl = K^{\cdot} \ldots MnO_4' + K^{\cdot} \ldots Cl'$$

e dalla reazione scritta mettendo in evidenza gli *ioni*, si scorge che manganati e permanganati hanno l'anione diverso solo per la valenza.

Il ***permanganato potassico*** è cristallizzato in bei prismi rosso-violetto-cupi: esso agisce come energico ossidante. Infatti trattato cogli acidi (per esempio acido solforico) cede facilmente ossigeno secondo la reazione:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,O$$

la soluzione si scolora, e l'ossigeno nascente esercita una energica azione ossidante. Per esempio l'acido ossalico è decomposto in acqua e anidride carbonica secondo l'equazione:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2C_2O_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O.$$

Anche cogli alcali all'ebollizione svolge ossigeno, ma la sua azione è meno energica.

Trattando il permanganato potassico con acido solforico freddo, si ottiene un liquido di colore verde intenso, pesante, che è ***anidride permanganica*** $= Mn_2O_7$; la quale si scompone facilmente.

Il permanganato potassico è adoperato nelle industrie come ossidante e disinfettante, essendo capace, per le ragioni sopra esposte, di distruggere rapidamente le sostanze organiche.

Il manganese è bivalente nei composti manganosi (MnX_2'), ed è trivalente nei manganici (MnX_3'); esavalente nei manganati ed eptavalente nei permanganati:

$$\begin{matrix} KO \\ KO \end{matrix} > \overset{VI}{Mn} \ll \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \qquad \begin{matrix} KO \\ O \end{matrix} > \overset{VII}{Mn} \ll \begin{matrix} O \\ O. \end{matrix}$$

Abbiamo messo qui il manganese, isolato per così dire dagli altri gruppi di elementi chimici, perchè non si conosce alcun altro elemento a cui poterlo ravvicinare (come può vedersi da una semplice ispezione della sua posizione nella classificazione periodica) eccetto forse il *Samario*, elemento ancora troppo poco noto per poterlo osservare con certezza. D'altra parte le sue proprietà chimiche sono la più bella conferma di quanto dicemmo nella spiegazione della legge periodica. Infatti come appartenente al VII gruppo esso forma i permanganati isomorfi coi perclorati, periodati e ad essi simili nel comportamento. Essendo poi compreso per ordine di peso atomico fra il cromo ed il ferro esso forma composti *manganosi* o *manganici*, analoghi ai composti *cromosi* e *cromici* e *ferrosi* e *ferrici*, coi quali appunto tali composti si collegano e si rassomigliano.

Esercizi e problemi. — *Si ha una soluzione di cromato potassico: si vuol sapere quanta anidride cromica contiene, avendo da* 100 c.c. *della soluzione medesima separato gr.* 0,776 *di ossido cromico.*

Il cromato potassico è rappresentato dalla formola K_2CrO_4 e il suo peso molecolare è = 194. In una molecola di questo cromato sono contenute 100 parti di anidride cromica = CrO_3: ma per avere un peso molecolare (= 152) di ossido cromico (Cr_2O_3) occorrono due molecole di cromato: si avrà quindi:

$2\,(K_2CrO_4)$	$2\,(CrO_3)$	Cr_2O_3
2×194	2×100	152

e per conseguenza $152 : 200 :: gr.\ 0{,}776 : x$. Risolvendo la proporzione si trova $x = 0{,}993$.

In 100 c.c. adunque di quella soluzione contengono gr. 0,993 di anidride cromica.

Problemi da risolvere. — *a*) Quanto manganese è contenuto in gr. 1,5 di permanganato potassico? Quanto ossido manganico (Mn_2O_3) si potrà da esso ottenere?

b) Per preparare 10 kg. di giallo di cromo o cromato di piombo, precipitando con acetato di piombo una soluzione di cromato potassico (giallo), quanto bicromato (rosso) si dovrà prendere?

c) Quanto bicromato potassico occorre per ottenere 10 litri di ossigeno puro? La reazione avviene secondo lo schema:

$$K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 3\,O.$$

d) Quanto acido fosforico è contenuto in 100 parti di fosfomolibdato ammonico?

e) Quanto ossigeno si può ottenere da 5 gr. di permanganato di potassio trattato coll'acido solforico? La reazione avviene secondo lo schema:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + O.$$

XXI. — Elementi dell'VIII gruppo.

In questo capitolo studieremo i metalli compresi nell'VIII gruppo della classificazione periodica, che per loro comportamento si discostano assai da quelli che finora abbiamo conosciuti.

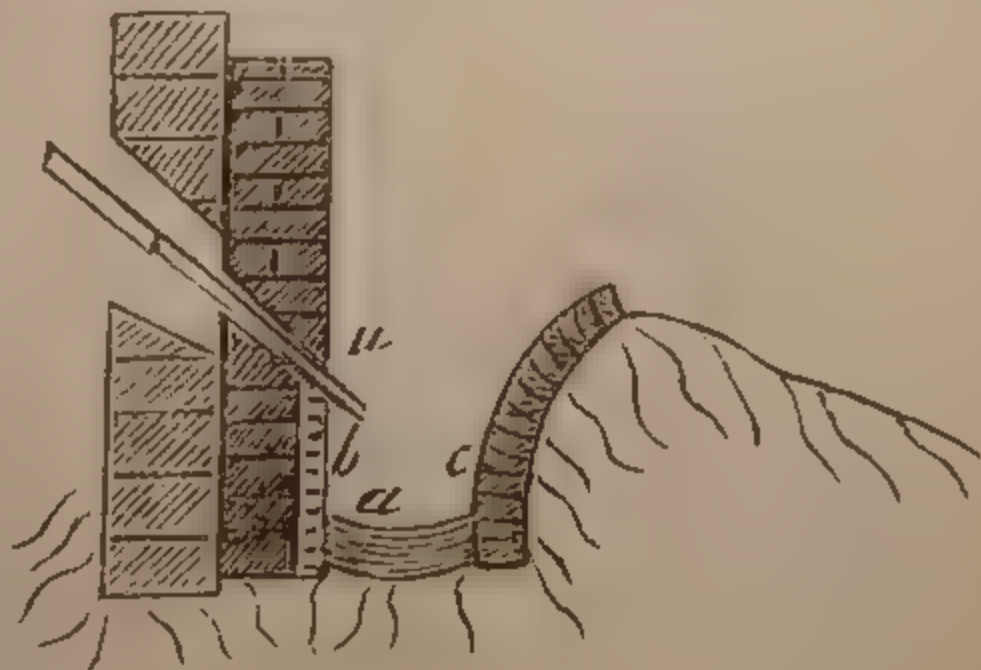
215. **Ferro.** Fe = 55,81. — Si trova in natura allo stato nativo nelle *meteoriti*, ma non in quantità tale da potersene trar partito per la sua estrazione. I suoi minerali più comuni sono l'*oligisto* od *ematite* (Fe_2O_3), la *magnetite* (Fe_3O_4), la *limonite* ($Fe(OH)_3$), la *siderite* ($FeCO_3$) e la *pirite* (FeS_2). Quest'ultima è di rado impiegata per la sua estrazione ed in ogni caso dopo che ha servito per la preparazione dell'acido solforico. Si estrae il ferro dai suoi minerali sottraendo ad essi l'ossigeno col mezzo del carbone.

Metallurgìa del ferro. — L'importanza dell'argomento è tale che merita se ne indichino almeno i principî direttivi, e si accennino i principali procedimenti in uso.

Fig. 167.

Anticamente si arroventava una mescolanza di minerale e carbone sotto l'azione di forti correnti di aria (*metodo catalano*) in forni fatti come quello rappresentato schematicamente dalla figura 167, e poi il ferro ridotto spugnoso si aggregava e si rendeva compatto battendolo ancora rovente al maglio.

Oggi invece il minerale di ferro, che ha già subito una prima disseccazione se è molto umido, ed una torrefazione se è piritoso, viene trattato negli *alti forni* di costruzione speciale, alti 10 a 15 metri, di cui dà una idea la figura 168. I forni si empiono dall'alto, e vi si introduce il minerale misto con silice, calce e argilla, sostanze che facilitano la fusione del ferro formando al di sopra di esso uno strato di sostanze fuse (silicati di calcio, magnesio e alluminio), che diconsi *scorie*. Gli strati di minerale si depongono poi alternati con strati di carbone, e l'aria per alimentare la combustione del carbone si introduce con forza per disotto, col mezzo di una macchina soffiante, che termina all'*ugello o*. Una volta caricato il forno la lavorazione deve precedere senza interruzione e più lungamente che si può. Il ferro ridotto, fuso, impuro di carbonio, silicio, fosforo ecc. (*ghisa*) cola al fondo, e si separa agevolmente dalle scorie più leg-

giere; e aprendo le *bocche di colata* poste ad altezza diversa si può fare uscire le scorie o la ghisa a volontà.

Le reazioni che avvengono negli alti forni si possono riassumere così: Nella zona superiore *a, b* detta *zona di preparazione o di essic-*

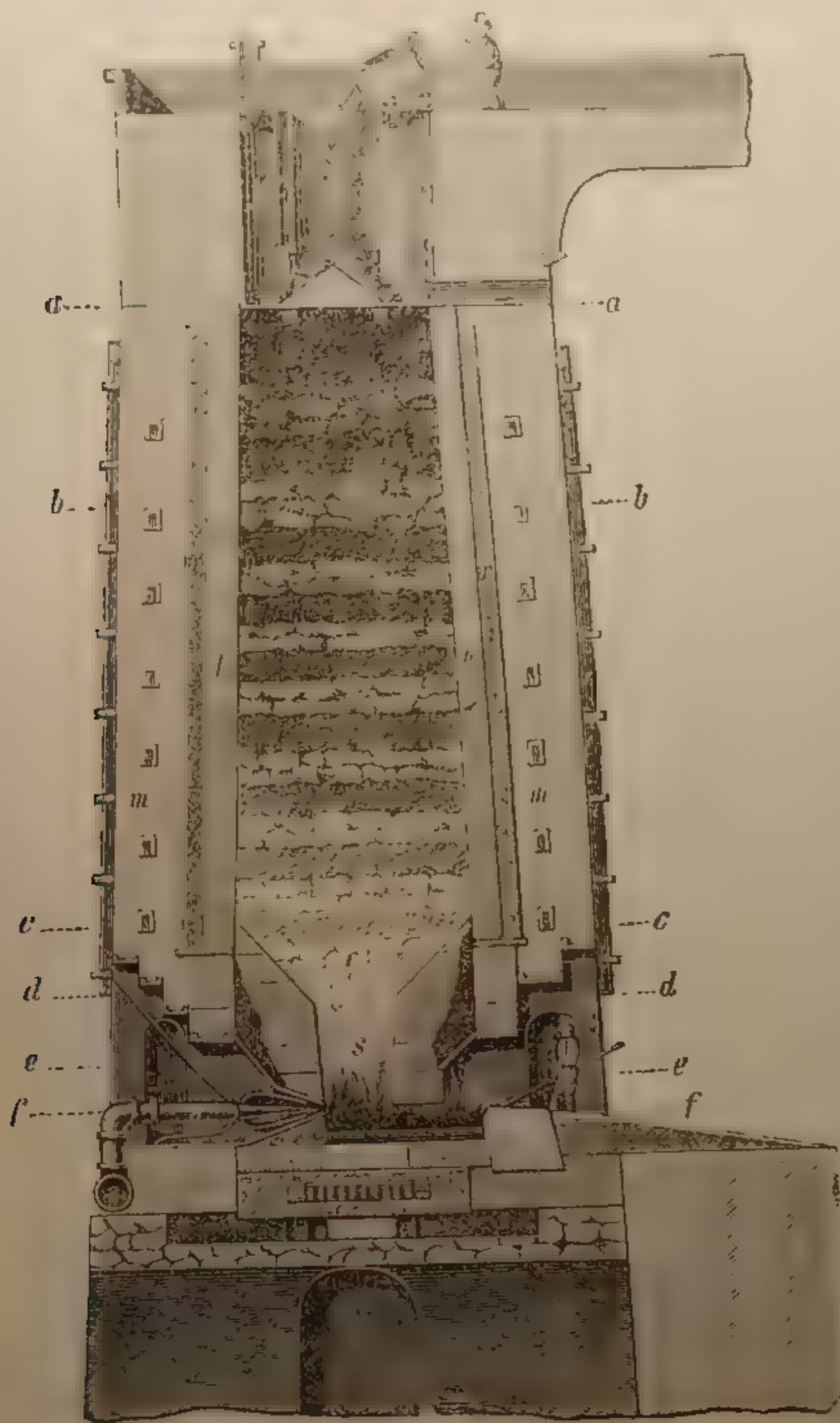
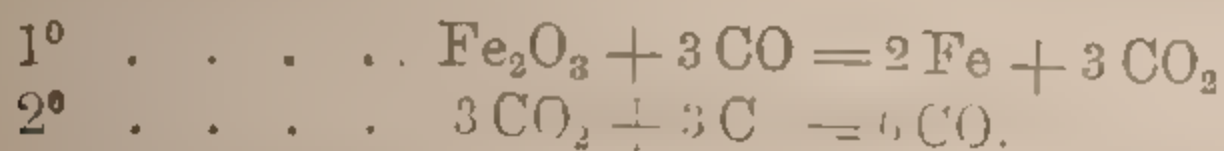



Fig. 168.

cazione (fig. 169) il minerale perde l'acqua igroscopica e di combinazione; nella *zona di riduzione b, c* l'ossido di carbonio riduce l'ossido di ferro e produce anidride carbonica. Questa passando sopra a strati di carbone rovente, si converte nuovamente in ossido di carbonio,

che può ridurre altro minerale. Le equazioni seguenti esprimono la successione delle reazioni:

$$1^\circ \quad \ldots\ldots \quad Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,Fe + 3\,CO_2$$
$$2^\circ \quad \ldots\ldots \quad 3\,CO_2 + 3\,C = 6\,CO.$$

La zona *c, d* è detta *zona di carburazione* perchè il ferro si combina col carbonio abbassando così il suo punto di fusione. La zona *d, e* in cui il minerale fonde è detta *zona di fusione*, e la parte inferiore dove il combustibile brucia *zona di combustione*. Il metallo fuso si raccoglie nella parte inferiore del forno detta *crogiuolo*.

L'ufficio dei fondenti è molto importante, in

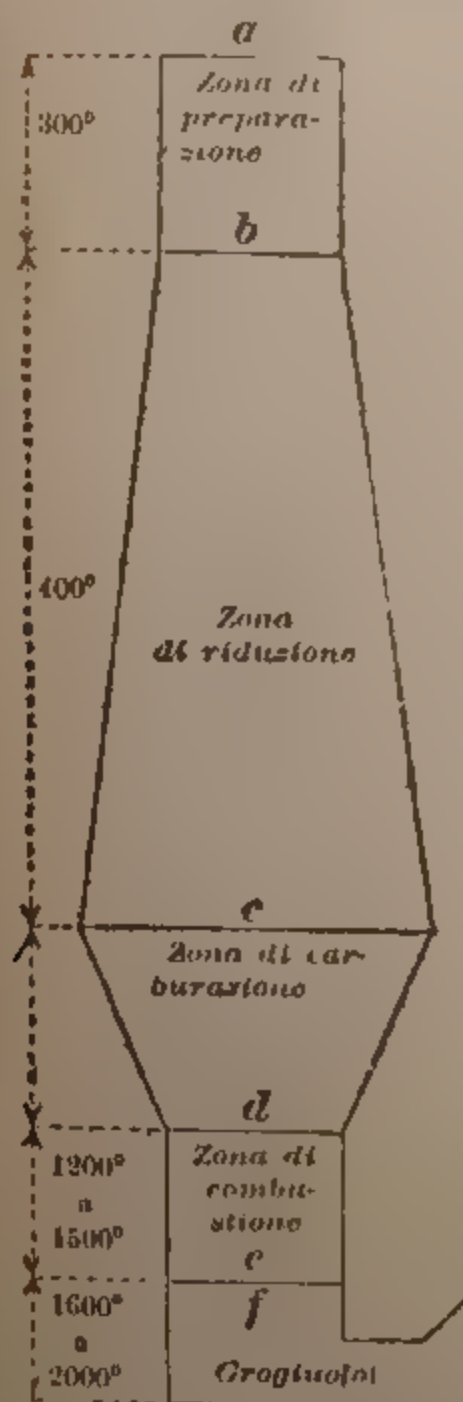
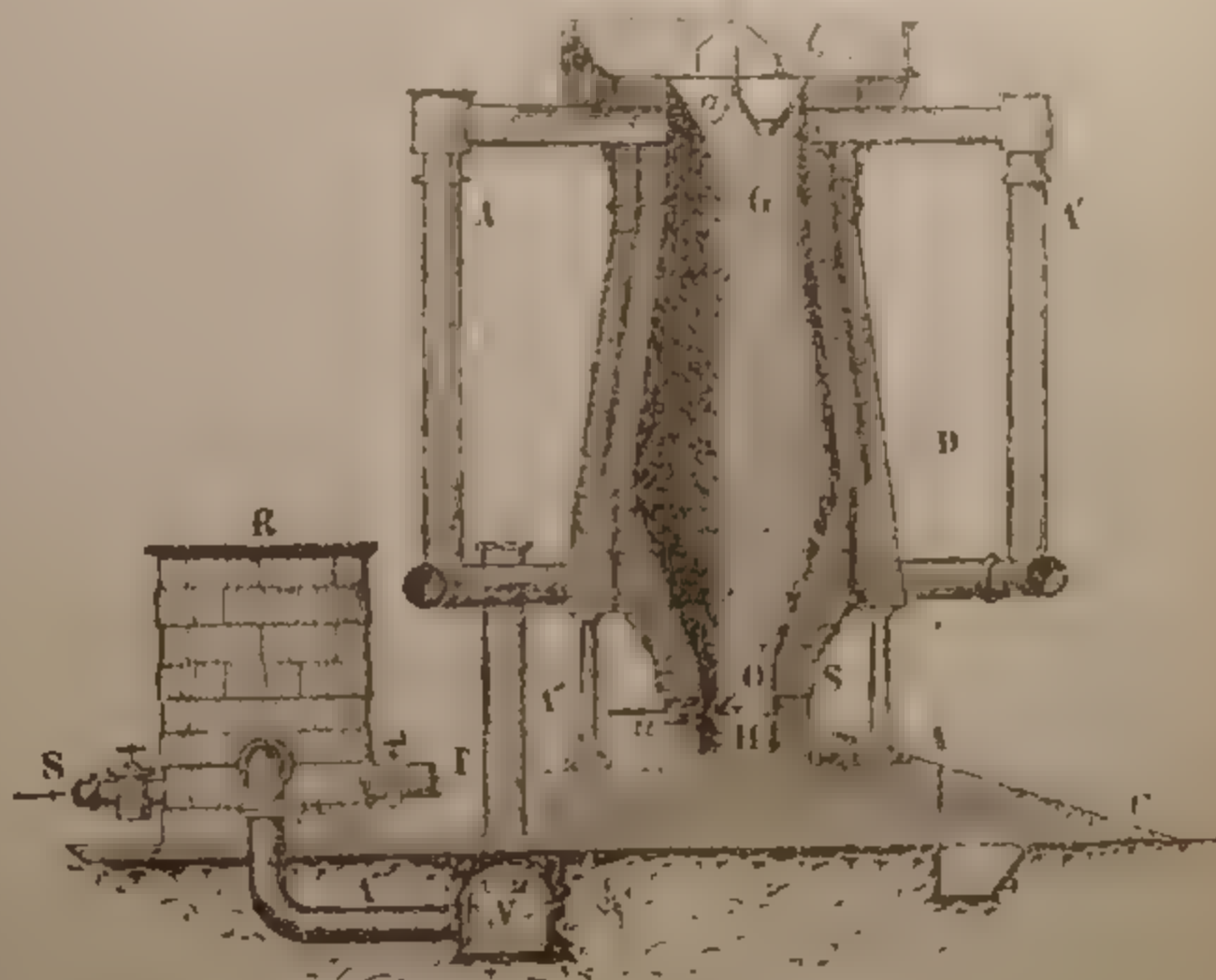



Fig. 169. Fig. 170.

ispecie per impedire al ferro fuso di ossidarsi, come avverrebbe se non fosse ricoperto dalla massa pastosa dei silicati.

La *ghisa* o *ferraccio* contiene all'incirca 3-5 % di carbonio, parte combinato, parte disciolto, ed in parte allo stato *grafitico*; contiene inoltre piccole quantità di manganese, fosforo, zolfo, silicio, in quantità variabili a seconda dei minerali da cui deriva. È dura e fragile; fonde a 1200° circa. Le proprietà della ghisa variano del resto notevolmente, secondo la composizione chimica e secondo il modo con cui si fa raffreddare. Raffreddandola rapidamente si ha la *ghisa bianca* più dura, che non si presta bene per gettare, contiene notevoli quantità di carburo di ferro della composizione Fe_3C, detto *cementite*; altrimenti si ottiene la *ghisa grigia*, meno dura, più facilmente lavorabile, in cui una gran parte del carbonio è contenuto allo stato di *grafite*. Con speciali processi può ottenersi anche ghisa *malleabile*.

Gli alti forni moderni (fig. 170), hanno una forte armatura metallica rivestita all'interno di pareti refrattarie in modo che la loro costruzione riesce assai più facile e perfetta. Sono chiusi alla parte superiore da una campana *a* che si alza solo per introdurre il minerale ed il carbone. I gas ricchi di ossido di carbonio, che escono dagli alti forni per le tubazioni A sono utilizzati nei *surriscaldatori dell'aria* R (fig. 172), in modo che l'aria soffiata da potenti macchine

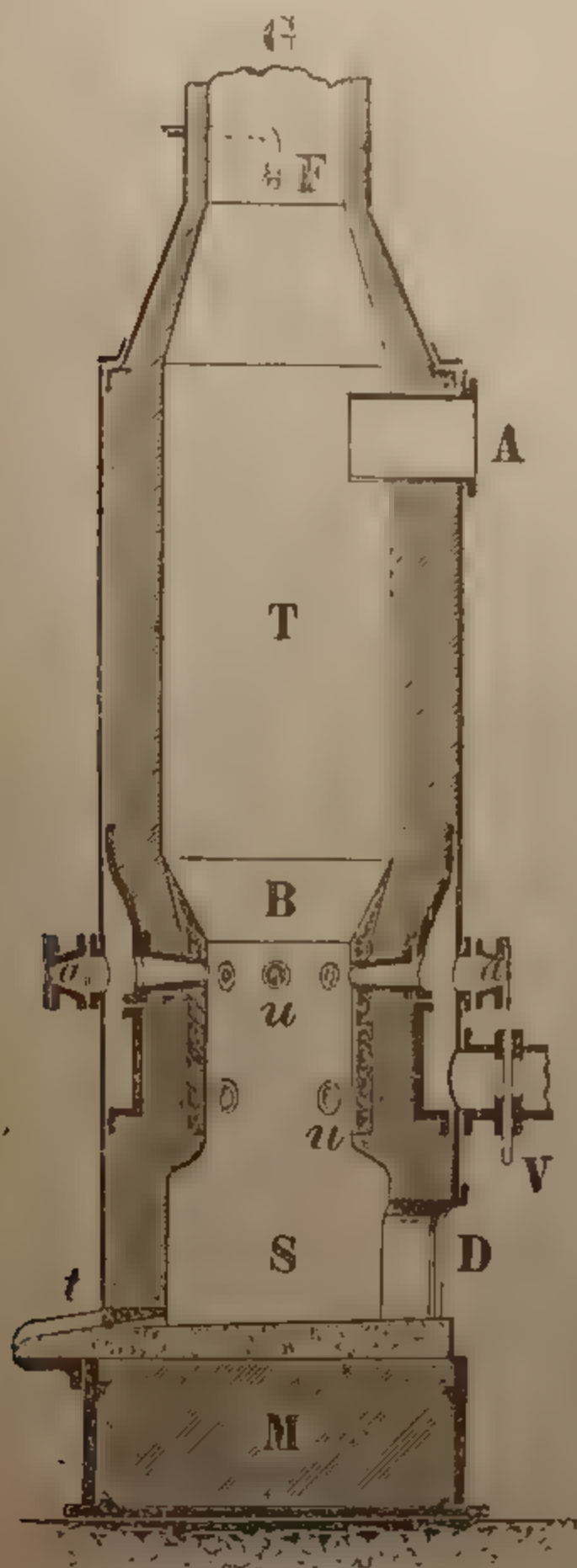
giunge agli ugelli *u* a temperatura già molto elevata. Una parte dei gas degli alti forni eccedenti a questo bisogno può essere bruciata in apposite caldaie o meglio utilizzata direttamente in motori a scoppio per produrre energia utilizzata pel macchinario dello stabilimento.

Per tutte le operazioni in cui si vuol utilizzare direttamente la ghisa, questa viene fusa in forni a riverbero o in forni speciali a manica detti *cubilotti*, rappresentati in sezione verticale dalla figura 171. Questi sono costituiti da un corpo cilindrico in lamiera di ferro rivestito internamente di mattoni refrattari; la cavità interna ha preferibilmente la forma cilindrica terminata da due tronchi di cono, il basamento M è fondato su calcestruzzo e coperto da una lastra di ghisa, su cui si appoggia il rivestimento refrattario del forno. La suola è costituita da argilla refrattaria e sabbia quarzosa, ed ha una leggiera pendenza verso il foro di colata *t*. La porta A in alto del forno serve per il caricamento del carbone, del minerale e del fondente. Il tino T e il laboratorio B vengono occupate dalle cariche dopo che nel vano S il carbone è divenuto incandescente. Gli ugelli *u*, posti in due o più serie al disopra delle suola, iniettano l'aria che viene dalla macchina soffiante ed alimenta la combustione del carbone. A seconda che la ghisa viene colata in stampi di terra refrattaria o metallici si raffredda lentamente o bruscamente: nel primo caso si hanno getti in ghisa grigia, nel secondo caso più vicino allo stampo metallico (*conchiglia*) è lo strato formato da ghisa bianca molto più dura, e tale ghisa dicesi *temperata*.

Fig. 171.

La ghisa deve essere *affinata*, o come si dice *pudellata*, per ottenere il *ferro dolce*. La operazione consiste nel togliere alla ghisa la maggior parte del carbonio, e delle altre sostanze che lo accompagnano, ciò che si consegue fondendola in appositi forni a riverbero (fig. 172) in cui viene sottoposta a continua agitazione. Nel forno rappresentato dalla figura 172, F indica il focolare; a sinistra di esso è la *camera di lavoro* o crogiuolo di cui la suola è costituita da una robusta piastra di ghisa S, sopra cui si dispone uno strato di scorie di battitura e quindi la ghisa da pudellare in piccoli pani o grossi frammenti, in modo da presentare alle fiamme la più grande superficie possibile. C è il camino per l'erogazione dei gas. Quando la ghisa è quasi fusa, dalla porta P

l'operaio armato di apposito palo di ferro [illegible] agita [illegible] la massa fino a che non entra in viva ebollizione. Mantenuto [illegible] a [illegible] la temperatura, continua l'affinamento, e poichè si eleva il punto di fusione

Fig. 172.

della massa metallica questa comincia a divenire pastosa e l'operaio può foggiarla in palle di circa 50 kg., che portate sotto il maglio si liberano dalle scorie e dànno del ferro compatto e malleabile.

Il ferro dolce è molto tenace, duttile, magnetico, assai ossidabile all'aria, la sua densità è = 7,87; fonde a circa 1600°.

L'*acciaio* si preparava anticamente aggiungendo carbonio al ferro dolce ciò che si conseguiva scaldando fortemente le sbarre di ferro con carbone in polvere, in modo che se ne saturassero e battendo poi le sbarre così trattate fino a far divenire omogenea la massa.

Oggi invece di questo processo (detto *di cementazione*) si adopera spesso l'altro per *fusione*. Si parte cioè dalla ghisa, e questa si decarbura solo parzialmente fondendola e soffiando aria nella massa fusa. Un processo comunemente usato è quello di Bessemer: la figura 173 rappresenta lo spaccato di

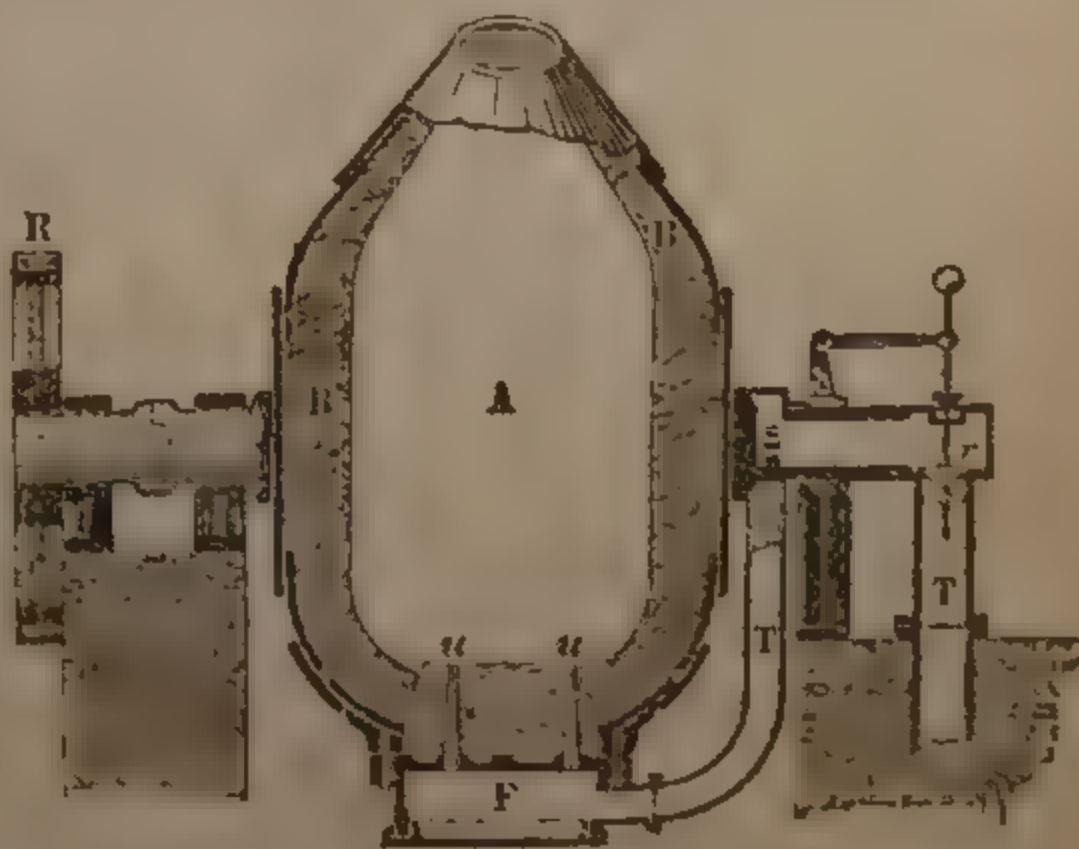



Fig. 173.

un *convertitore*, ossia uno dei grandi recipienti di ferro a forma di pera, rivestiti internamente di mattoni refrattari, nei quali sta la ghisa fusa in cui si inietta l'aria per mezzo del tubo TF, che giunge alla parte inferiore del convertitore. L'aria iniettata determina dapprima la combustione del silicio, del manganese, di un poco di ferro e la temperatura si eleva tanto da render possibile anche la combu-

stione del carbonio. Ci si accorge del punto a cui è giunta l'operazione dal colore delle fiamme che escono dal convertitore. Quando l'operazione è compiuta, capovolgendo questo si fa colare l'acciaio fuso. Secondo le qualità della ghisa adoperata si ottengono acciai di proprietà molto diverse. Spingendo oltre la decarburazione si ottiene anche il *ferro dolce*, ma non essendo mai tale ferro di qualità tale da competere col ferro ottenuto con altri processi, alla fine dell'operazione si aggiunge una certa quantità di ghisa molto pura, in modo da ottenere un acciaio omogeneo con quantità prestabilite di carbonio.

La figura 174 rappresenta l'insieme di due convertitori uno dei quali è in pieno funzionamento, mentre l'altro sta caricandosi di ghisa uscente dal forno F.

Col primitivo processo Bessemer v'era l'inconveniente che non si toglieva all'acciaio il fosforo che quasi sempre si trova nella ghisa, e gli conferisce una speciale fragilità. Non si potevano perciò impiegare ghise molto fosforose

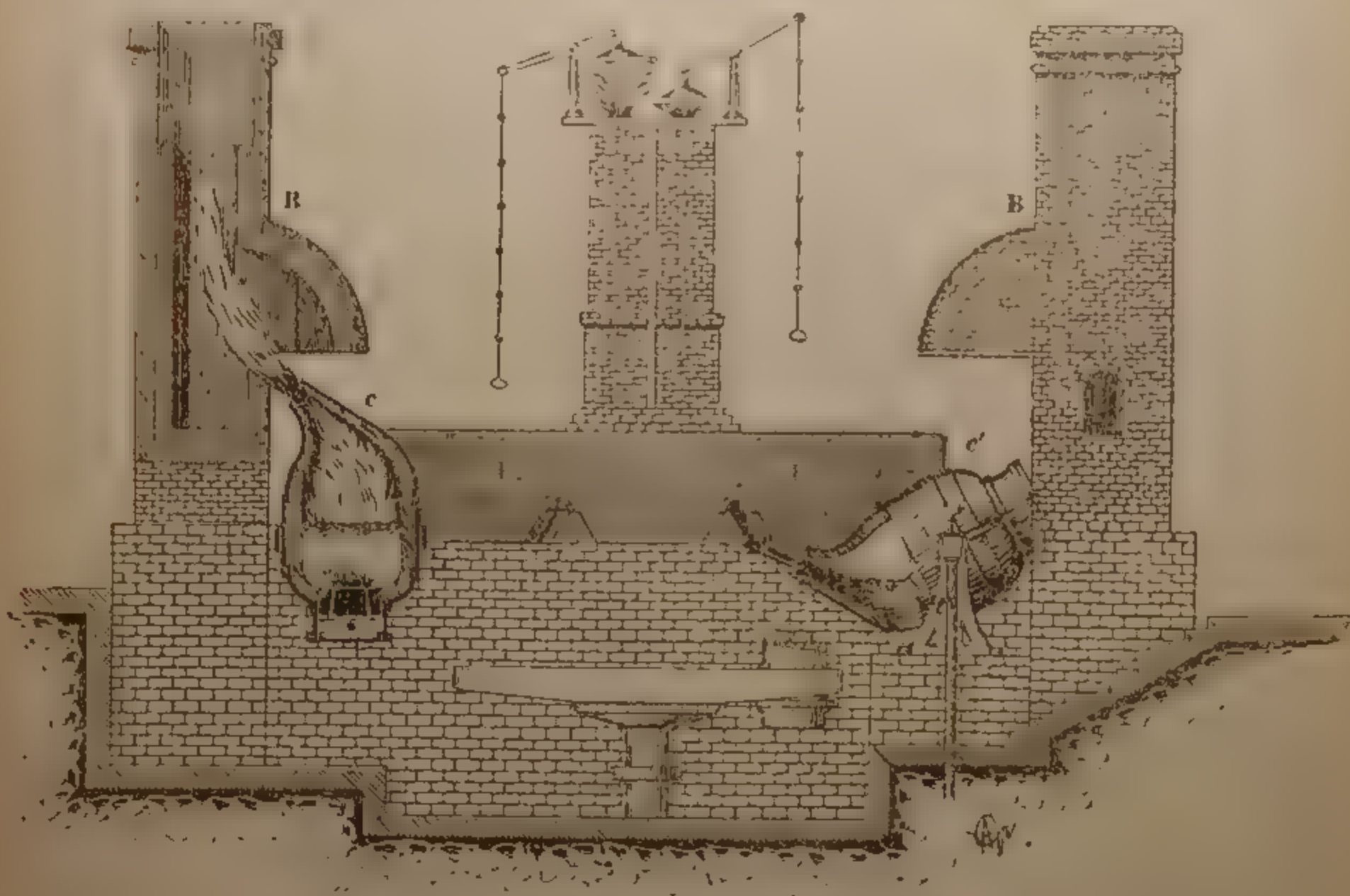



Fig. 174.

Thomas e Gilchrist, idearono una modificazione semplice quanto utile per eliminare tale inconveniente. Essi sostituiscono al rivestimento dei mattoni refrattari ricchi di acido silicico, che formavano la parte interna del convertitore, un rivestimento *basico* formato di mattoni di magnesite o dolomite impastate con poca magnesia. Inoltre introdussero della calce nell'interno del convertitore. Così l'anidride fosforica, che formasi per l'ossidazione del fosforo, resta combinata alla calce e come prodotto secondario della fabbricazione dell'acciaio si ottiene una scoria ricca di fosfati basici (specialmente $Ca_4P_2O_9$). Queste scorie vengono poi finalmente macinate e poste in commercio come ottimi concimi fosfatici col nome di *scorie Thomas*. Così al vantaggio di ottenere un migliore acciaio si unisce quello di ricavare un prodotto secondario utilissimo. Sovente per ottenere acciai

della miglior qualità si spinge la decarburazione della ghisa fino ad ottenere il ferro dolce, aggiungendo poi alla massa fusa la quantità necessaria di ferro ricco di carbonio.

Oltre che coi procedimenti ora indicati il ferro e l'acciaio possono essere ottenuti dalla ghisa con *processi per reazione*, che possono effettuarsi sia in forni a riverbero a gas e a rigeneratore di calore, come anche entro crogiuoli di argilla e di grafite. I più usati a tale scopo sono i forni Martin-Siemens, che descriveremo brevemente.

Le materie prime che reagiscono in questi forni sono: la ghisa ed il ferro dolce, ovvero i rottami e batture di ferro e talora anche il minerale di ferro (ossido naturale). I gassogeni che forniscono i gas per riscaldare questi forni utilizzano il litantrace ordinario e la gasificazione è favorita da una ben regolata correnle d'aria e vapore d'acqua (che forma idrogeno e ossido di carbonio). La sezione del forno Martin-Siemens (fig. 175) mostra nella parte supe-

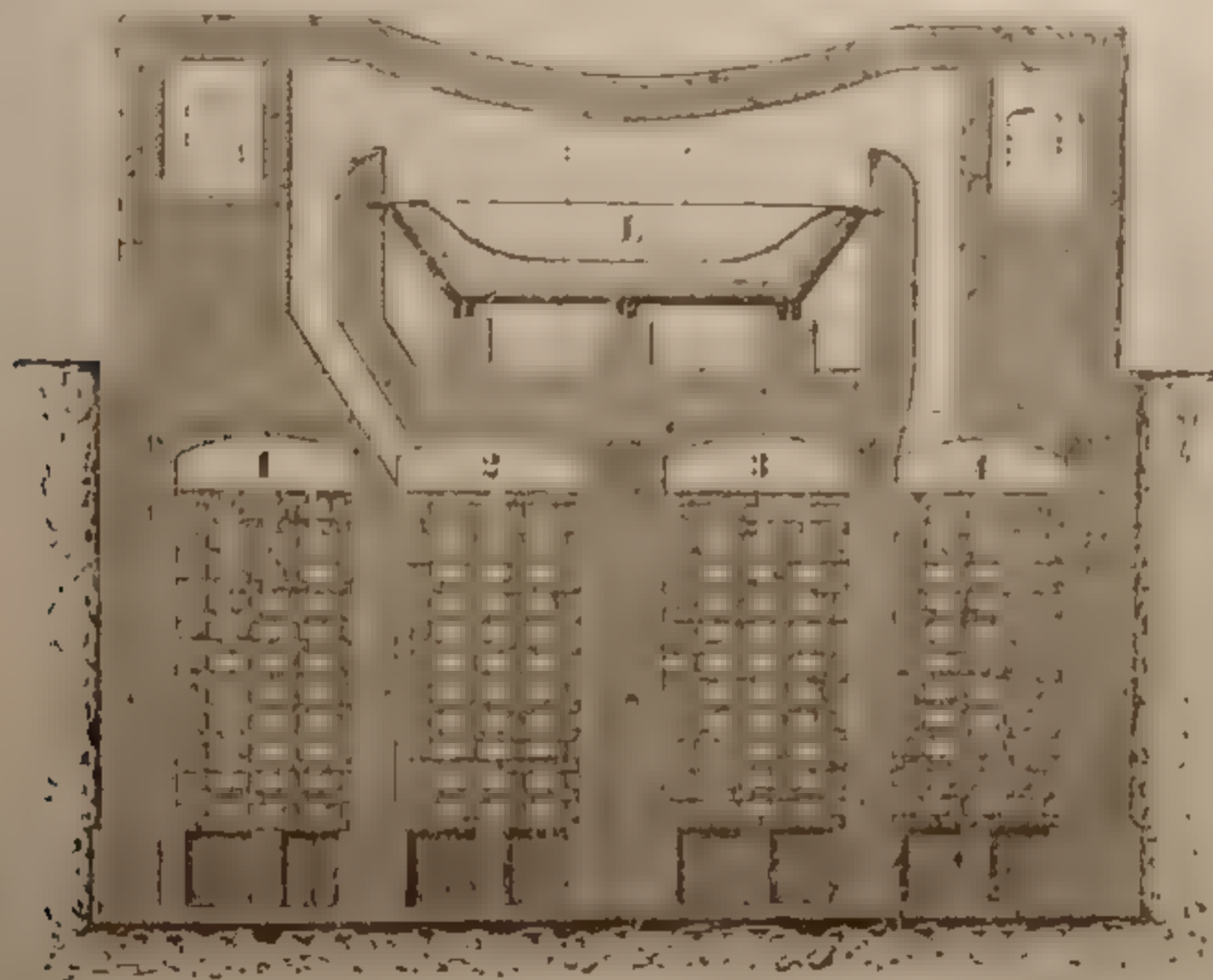



Fig. 175.

riore il laboratorio L, che viene scaldato dai gas e dall'aria calda che vengono appunto a bruciare attorno ad esso. Tutto il basamento del forno è occupato dai *rigeneratori* del calore Siemens in numero di due, ciascuno dei quali è formato da due camere occupate da mattoni refrattari disposti a scacchiera in modo da presentare una grande superficie. Per ciascun rigeneratore una camera è destinata a cedere il calore dell'aria (*camera dell'aria*) e l'altra al gas (*camera del gas*).

Le fiamme che hanno scaldato il forno, invece di essere immesse subito nel camino, passano nelle due camere di un rigeneratore e lo riscaldano ad altissima temperatura. Dopo che tale scopo è raggiunto, per mezzo di un'inversione delle valvole che sono rappresentate nella figura 176 (fronte del forno Martin Siemens), le fiamme passano invece nell'altro rigeneratore, mentre le due camere dell'altro apparecchio consimile vengono utilizzate per riscaldare rispettivamente l'aria ed il gas, che passano attraverso di esse prima di giungere a combinarsi nella parte superiore del forno. L'inversione si effettua nella prima fase dell'operazione circa ogni mezz'ora, in seguito le inversioni si succedono sempre più frequente.

Anche i forni Martin si possono usare a suola basica o a suola acida (silicea) a seconda che si adoprano ghise ricche di fosforo o povere di tale elemento; la preparazione dell'acciaio con ghisa e rottami di ferro dura da 6

ad S ecc. molto più che coi convertitori. La qualità dell'acciaio e del ferro omogeneo ottenuta con questo processo è però assai superiore a quella ottenuta ordinariamente coi convertitori, e ciò spiega l'incremento costante di questo interessante procedimento, che dà anche il modo di riutilizzare tutti i rottami di ferro.

Applicando la *regola delle fasi* e lo studio microscopico della struttura cristallina al sistema ferro-carbonio (v. pag. [illegible] e [illegible]), si distinguono nei prodotti

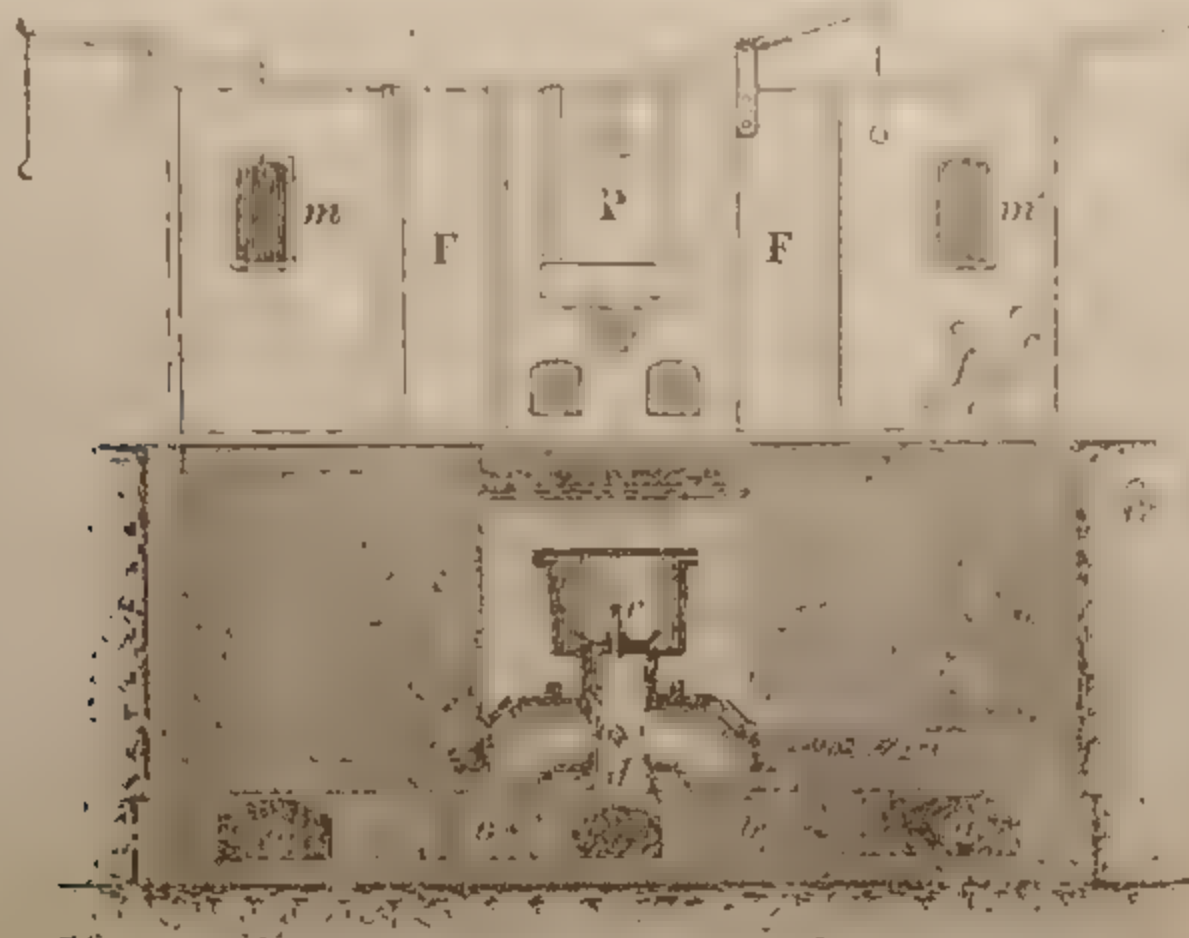



Fig. 176.

siderurgici i seguenti componenti: 1° *Ferrite*, che è il ferro puro, 2° *Cementite*, carburo di ferro contenuto in gran copia nella ghisa bianca del commercio; rispondente alla formola Fe_3C, 3° *Perlite*, che non ha struttura omogenea; ha però composizione costante, perchè è la miscela eutectica di ferrite e cementite, 4° *Martensite* (acciaio indurito) soluzione solida di carbonio nel ferro.

Questi costituenti si possono osservare al microscopio quando si levighi con cure speciali la superficie del metallo e si osservi questa con apparecchi di illu-

Fig. 177.

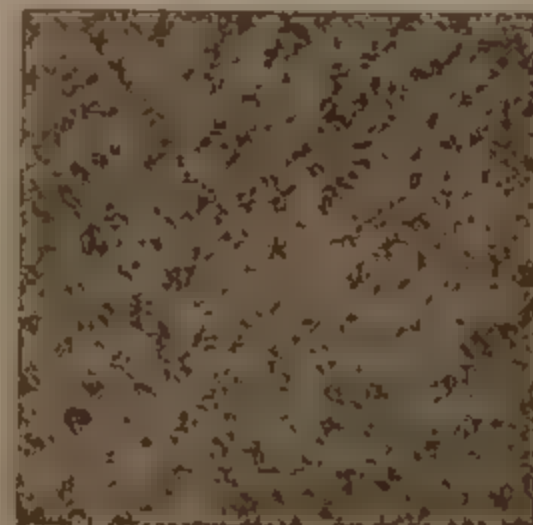



Fig. 178.

minazione adatti per oggetti opachi. Spesso la superficie metallica dopo la pulitura viene attaccata con reagenti adatti, quali l'acido picrico, l'acido cloridrico, l'acido nitrico, tutti in soluzione diluita in alcol, ovvero con la tintura di iodio.

La *Ferrite* (fig. 177) si presenta sotto forma di poliedri irregolari prodotti dalla intersecazione di cristalli appartenenti al sistema cubico.

La *cementite* (fig. 178) si presenta sotto forma di aghi bianchi, che appariscono in rilievo (perchè molto duri) e non si colorano cogli ordinari reattivi. Si colorano in bruno però con picrato di sodio in soluzione fortemente alcalina a 100°.

La *perlite* (fig. 179) (eutectico di ferrite e cementite), apparendo [illegible] in scuro cogli ordinari reattivi ed a sufficiente ingrandimento si mostra [illegible] sempre formata da lamelle alternate (perlite lamellare).

Secondo la rapidità del raffreddamento le lamelle individuali della cementite sono più o meno distanziate le une dalle altre. Più il raffreddamento è rapido e più le lamelle sono ravvicinate, di guisa che finalmente neppure a forte ingrandimento si possono distinguere. In tale stato Osmond le ha dato il nome di *sorbite*.

Quando si scalda un acciaio perlitico e si raffredda poi bruscamente (tempra) si forma la *martensite* (fig. 180) soluzione solida di carbonio nel ferro resa stabile dal brusco raffreddamento; viceversa ricuocendo un acciaio temprato la martensite si trasforma in perlite. Nella trasformazione della martensite in perlite si passa per uno stadio intermedio ben determinato metallograficamente che è distinto col nome di *osmondite* e corrisponde alla struttura di un acciaio con 0,95 % di carbonio, ricotto a circa 400°.

Gli stadî intermedî di passaggio per giungere alla martensite hanno avuto denominazioni distinte, e cioè quelli ottenuti per una ricottura da 0° a circa 400°

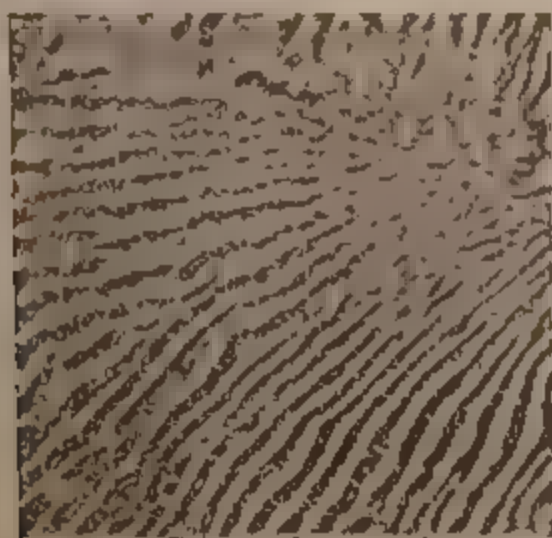



Fig. 179.

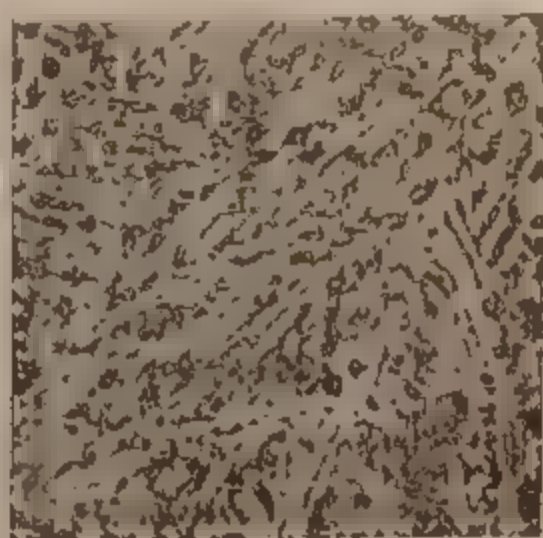



Fig. 180.

che più si discostano dalla perlite hanno ricevuto il nome di *troostite*, mentre quelli ottenuti per una ricottura da 400° a circa 700° C, hanno avuto il nome di *sorbite*.

Il controllo microscopico dei varî prodotti siderurgici ha assunto in questi ultimi anni una grandissima importanza pratica, poichè è appunto da questi diversi costituenti che il ferro e gli acciai ricevono principalmente le loro preziose e peculiari qualità.

Produzione della ghisa, acciaio e ferro. — La produzione del ferro greggio (ghisa), che nel 1850 superava di poco i 4 milioni di tonn. era già di circa 20 milioni nel 1880, di 40 nel 1901 e raggiunse i 65 nel 1910. La produzione dell'acciaio, insignificante prima dell'invenzione di Bessemer, era di circa 4 milioni di tonn. nel 1880, e fu di 31 milioni di tonnellate nel 1901 e di circa 40 milioni nel 1908. Tengono oggi il primato nell'industria siderurgica gli S. U. d'America (44 % del totale), la Germania (20 %), l'Inghilterra (16 %). L'Italia figura fra le ultime nazioni (0,4 %) tuttavia l'industria del ferro va acquistando importanza in Liguria, a Terni, nel Bresciano, ad Arezzo, a Como, in Piemonte e in Lombardia. La quantità di ghisa prodotta in Italia nel 1910 da 8 alti forni fu tonn. 353.239 pel valore di oltre 29 milioni di lire e nel 1915 tonn. 377,510 per circa 76 milioni di lire. Si produssero inoltre tonn. 991.320 di acciaio e ferro omogeneo e tonn. 17,920 di getti di acciaio per il valore di circa 295 milioni. Nel detto anno 73 forni Martin-Siemens, 4 convertitori Roberts, 2 convertitori Bessemer e 20 forni elettrici. Il prezzo della ghisa oscillò intorno alle L. 20 per q.le; quello dell'acciaio è molto vario a seconda delle qualità e dei metalli aggiuntivi (v. sotto). L'acciaio al nichel-cromo per corazze vale anche L. 800 al q.le. Le statistiche del periodo di guerra segneranno enormi incrementi della produzione ed aumenti straordinari nei prezzi dell'industria siderurgica.

L'acciaio contiene da 0,2 a 2,1 % di carbonio; fonde più facilmente del ferro dolce; è duttile e malleabile. Il suo peso specifico sta tra 7,6 e 8. Ha una grande durezza, che aumenta allorchè si fa raffreddare rapidamente; questa operazione dicesi *tempera*. L'acciaio temperato è elastico; ma se si riscalda e poi si fa raffreddare lentamente (operazione detta *ricottura*) perde la tempera. L'aggiunta di alcuni metalli come il manganese (fino all'8 %) e il cromo (fino al 3 %), vanadio, tungsteno, ecc. conferiscono maggior durezza all'acciaio; l'aggiunta del nichelio (fino al 6 %) rende invece il ferro più malleabile ed elastico.

Quando il ferro contiene meno di 0,2 % di carbonio non è più suscettibile di essere temperato e dicesi ferro dolce; questo fonde a temperatura molto più elevata della ghisa; è molto tenace e si salda facilmente quando sia fucinato al calor bianco.

Si prepara ferro chimicamente puro scaldando l'ossido ferrico in corrente di idrogeno:

$$Fe_2O_3 + 3\,H_2 = 3\,H_2O + 2\,Fe.$$

Il ferro ridotto dall'idrogeno a temperatura non troppo elevata brucia a contatto dell'aria, e dicesi perciò *piroforico*. Il ferro si scioglie in HCl, H_2SO_4 ed HNO_3 diluito, ma in acido nitrico concentrato diviene *passivo*, vale a dire non è più attaccato, a causa, sembra, di una esterna ossidazione. Oggi, fabbricasi, con processo tenuto segreto, il ferro *neutro* resistentissimo agli acidi.

Il ferro dà luogo a due serie principali di sali: *ferrosi e ferrici.*

246. **Composti ferrosi.** - ***Ossido ferroso*** = FeO. — Si ottiene riducendo l'ossido ferrico in corrente di ossido di carbonio, come polvere nera che all'aria si ossida facilmente per riscaldamento.

Idrato ferroso = $Fe(OH)_2$. — È il precipitato gelatinoso di color verde chiaro che si ottiene precipitando le soluzioni dei sali ferrosi cogli idrati alcalini. All'aria si ossida facilmente convertendosi in idrato ferrico. È base assai energica e si combina agli acidi per formare i sali ferrosi.

Cloruro ferroso = $FeCl_2$. — Si ottiene sciogliendo il ferro nell'acido cloridrico fuori del contatto dell'aria. Cristallizza in prismi monoclini con 4 molecole di acqua. Si ottiene anidro scaldando il ferro in polvere in una atmosfera di HCl gassoso e secco, sotto forma di sublimato bianco. All'aria è facilmente alterabile formando ossido e cloruro ferrico.

Coi cloruri alcalini, forma sali doppi ben cristallizzati, come ad esempio $FeCl_2 . 2\,KCl . 2\,H_2O$.

Solfato ferroso = $FeSO_4$. — È conosciuto sotto il nome di *vetriolo verde*; si fabbrica in grande arrostendo le piriti o gli schisti piritosi, ed esponendoli all'aria. La pirite si ossida e si trasforma in solfato ferroso ed acido solforico per l'intervento dell'acqua:

$$FeS_2 + 7\,O + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4.$$

Si ottiene anche come prodotto secondario in molte preparazioni; ad esempio, nella preparazione industriale dell'idrogeno.

Dalla sua soluzione acquosa cristallizzano prismi romboidali obliqui, verdastri, della composizione espressa dalla formola: $FeSO_4 . 7 H_2O$, che all'aria divengono efflorescenti e si soprossidano; si conserva perciò difficilmente, se non si difende dall'aria con alcol. Ha sapore stiptico. Serve a fare inchiostro o materie coloranti, come ad esempio l'azzurro di Berlino, ed è adoprato come riducente e come disinfettante.

Carbonato ferroso — $FeCO_3$. Forma la *siderite* naturale e trovasi disciolto in alcune acque naturali, ricche di acido carbonico allo stato di carbonato acido. Per precipitazione dei sali ferrosi coi carbonati alcalini ottiensi un carbonato basico, che all'aria si converte facilmente in idrato ferrico.

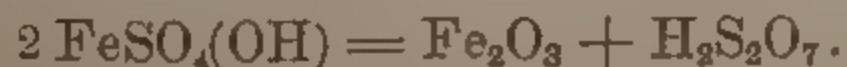
Fosfato ferroso — $Fe_3(PO_4)_2$. Si precipita dalle soluzioni dei sali ferrosi per mezzo del fosfato sodico. È voluminoso, bianco, alterabile all'aria.

Ioduro ferroso — FeI_2 — Si prepara per azione diretta dell'iodio sul ferro; è verde, solubile nell'acqua e cristallizzabile.

Solfuro ferroso — FeS. — Esiste in piccola quantità nelle pietre meteoriche (*troilite*); si ottiene unendo direttamente lo zolfo col ferro; è nero con riflessi metallici. Si precipita dalle soluzioni dei sali di ferro mediante i solfuri alcalini. Serve per la preparazione dell'idrogeno solforato.

I composti ferrosi sono molto meno stabili dei composti ferrici; sono verdi; se sono puri dànno colla potassa e coll'ammoniaca un precipitato bianco-verdastro, che ben presto passa al verde chiaro, poi al verde-cupo, e finalmente al giallo-ruggine. La soluzione di noce di galla non dà colorazione nera con i sali ferrosi.

247. Composti ferrici. - ***Ossido ferrico*** $= Fe_2O_3$. — Si trova in natura e forma l'*oligisto*, l'*ematite* e varî altri minerali; si ottiene poi per calcinazione di molti composti di ferro. Così dalle piriti, che si bruciano per fabbricare acido solforico, ed anche dal solfato di ferro, che come dicemmo a pag. 145 si impiega per ottenere acido pirosolforico. Infatti il solfato ferroso scaldato all'aria si converte in solfato ferrico basico $FeSO_4(OH)$, e questo riscaldato a più alta temperatura si decompone nel modo seguente:

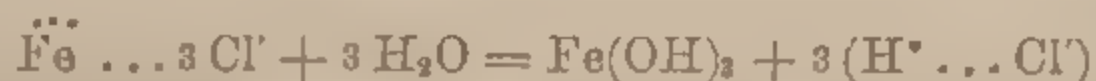
$$2\,FeSO_4(OH) = Fe_2O_3 + H_2S_2O_7.$$

L'ossido ferrico ottenuto con questo metodo ha l'aspetto di polvere rossastra, difficilmente solubile negli acidi. In commercio è detto *rosso inglese* o *calcotar*.

Idrato ferrico $= Fe(OH)_3$. — Ogni volta che si precipita la soluzione di un sale ferrico con un idrato alcalino, si ottiene questo idrato di aspetto gelatinoso e di color rosso mattone, che si scioglie facilmente negli acidi. Di recente precipitato si scioglie anche in una soluzione di cloruro o di acetato ferrico formando una *soluzione colloidale*, che si può purificare colla dialisi; come insegnammo per l'acido silicico. Da tale soluzione colloidale l'idrato ferrico precipita per aggiunta di minime quantità di sali. Molti acidi organici impediscono la precipitazione dell'idrato ferrico.

Cloruro ferrico $= FeCl_3$. — Si ottiene sciogliendo il ferro nell'acqua regia, o meglio facendo passare una corrente di cloro nel cloruro ferroso. Dalla soluzione, che è intensamente gialla, cristallizza per lo più con sei molecole di acqua. Per riscaldamento i cristalli

perdono acido cloridrico insieme all'acqua di cristallizzazione. Si ottiene anche sublimato in lamminette splendenti, anidre, scaldando il ferro in atmosfera di cloro. A 100° già sublima e bolle a circa 280°.

Le soluzioni molto diluite di $FeCl_3$ subiscono la **dissociazione idrolitica** (vedi pag. 141), si scindono cioè in acido cloridrico e idrato ferrico, che però resta allo stato colloidale. Questa dissociazione avviene colla partecipazione delle molecole di acqua solvente:

$$\dddot{Fe} \ldots 3\,Cl' + 3\,H_2O = Fe(OH)_3 + 3\,(H^{\cdot} \ldots Cl')$$

talchè questa reazione si effettua assai lentamente. Una eccessiva concentrazione di ioni $H^{\cdot}$ (presenza di acidi), fa retrogradare la dissociazione del cloruro ferrico. Il fatto è reso evidente dal colore giallo che assume dopo un certo tempo una soluzione diluitissima (quasi incolora) di $FeCl_3$, colorazione che scompare per aggiunta di acidi.

Solfato ferrico — $Fe_2(SO_4)_3$ — Si prepara trattando con acido nitrico (che cede ossigeno) il solfato ferroso insieme ad acido solforico:

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + O = H_2O + Fe_2(SO_4)_3.$$

È materia bianco-giallastra, che si scioglie nell'acqua colorandola in giallo. Forma allumi coi solfati alcalini, ad esempio coi solfati di potassio e di ammonio, con cui si hanno: $K_2SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 24\,H_2O$ e $(NH_4)_2SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 24\,H_2O$.

I composti ferrici sono giallicci o giallo-rossastri; precipitano colla potassa e colla ammoniaca idrossido ferrico rosso-bruno. La soluzione di noce di galla li annerisce. Si distinguono i sali ferrosi dai ferrici per questi caratteri e per loro comportamento col ferro- e ferri-cianuri di cui parleremo al § seguente.

Bisolfuro di ferro = FeS_2 — È sostanza dimorfa. Cristallizzato nel sistema cubico, ha colore giallo d'ottone e forma la comune pirite di ferro. Cristallizzato in prismi giallo-verdastri, costituisce la *pirite bianca* o *marcassite* che è molto alterabile.

Il **Solfuro magnetico** = (Fe_3S_4) cristallizza in prismi esagonali.

Ossido magnetico di ferro = Fe_3O_4. — Costituisce la *magnetite* o *pietra calamita*; forma cristalli ottaedrici; è nero e si forma dagli altri ossidi dello stesso metallo per l'azione del calore e per azione del vapor d'acqua sul ferro riscaldato.

Forma lo strato nero che si usa per proteggere le armi ed altri oggetti da ulteriore ossidazione. Per tale scopo può ottenersi sulla superficie del ferro esponendo questo prima come catodo e poi come anodo in soluzioni alcaline concentrate e calde.

Il ferro forma inoltre alcuni composti che corrispondono a un ossido FeO_3, non ancora conosciuto allo stato libero.

L'***acido ferrico***, di cui la formola H_2FeO_4 si desume dai suoi sali, non è neppure conosciuto allo stato di libertà: si produce quando si fa agire il cloro sopra la soluzione di potassa caustica, in cui sia sospeso idrossido ferrico. Con gli alcali forma sali solubili, di colore rosso, e cristallizzabili; per es. ferrato potassico: = K_2FeO_4.

248. **Composti del ferro col cianogeno.** — Trattando un sale ferroso con cianuro potassico si ottiene un precipitato giallo rossastro di cianuro ferroso, che non si conosce però allo stato di purezza. Infatti il ferro ha grande tendenza a formare col cianogeno anioni complessi $(Fe(CN)_6)''''$ e $(Fe(CN)_6)'''$, che combinandosi ai metalli (cationi) formano dei cianuri complessi, dai quali il ferro non può esser precipitato cogli ordinari reattivi.

Il più importante tra questi cianuri doppi è il ferrocianuro potassico detto comunemente *prussiato giallo di potassa.*

Si ottiene in grande il ferrocianuro potassico arrostendo sostanze organiche azotate (sangue secco, corna, pelli), con potassa e ferro, e lisciviando la massa. Il carbonio e l'azoto insieme formano il cianogeno, e questo combinato col ferro e col potassio dà origine al ferrocianuro di potassio.

Si forma questa combinazione anche precipitando prima un sale ferroso con cianuro potassico, che dà origine a cianuro ferroso e disciogliendo poi questa sostanza con eccesso di cianuro potassico:

$$Fe(CN)_2 + 4\,K(CN) = K_4Fe(CN)_6.$$

Sciogliendo in acqua il ferrocianuro potassico ed evaporando il liquido, si ottiene cristallizzato in bei prismi monoclini gialli con 3 molecole di acqua; a 100° perde l'acqua e diviene bianco.

Trattando il ferrocianuro potassico con acido cloridrico concentrato, si ottiene l'***acido ferrocianidrico***, in forma di precipitato bianco cristallino:

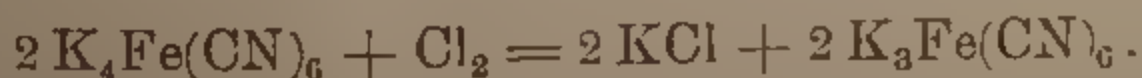
$$K_4Fe(CN)_6 + 4\,HCl = H_4Fe(CN)_6 + 4\,KCl.$$

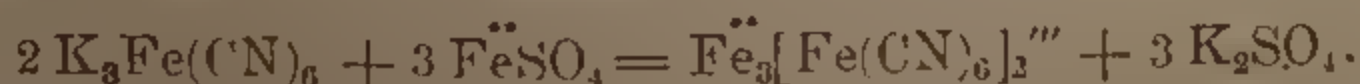
Aggiungendo ferrocianuro potassico ad un sale ferrico si precipita una bella materia azzurra, detta *azzurro di Berlino*, o ***ferrocianuro ferrico:***

$$4\,\overset{\cdots}{Fe}Cl_3 + 3\,K_4Fe(CN)_6 = 12\,KCl + \overset{\cdots}{Fe}_4[Fe(CN)_6]_3''''.$$

Il ferrocianuro potassico con i sali solubili di rame produce un precipitato rosso-bruno che è ferrocianuro rameico $= Cu_2Fe(CN)_6$.

Gli ossidanti e il cloro trasformano il ferrocianuro potassico in ferricianuro di potassio, o ***prussiato rosso di potassio*** $K_3Fe(CN)_6$

$$2\,K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2\,KCl + 2\,K_3Fe(CN)_6.$$

Il prussiato rosso di potassio cristallizza in prismi rombici monoclini di colore rosso-verdastro. L'acido cloridrico lo scompone liberando acido ferricianidrico $= H_3Fe(CN)_6$. Aggiunto ad un sale ferroso il ferricianuro potassico dà un precipitato di colore azzurro, detto *azzurro di Turnebull* che è ***ferricianuro ferroso:***

$$2\,K_3Fe(CN)_6 + 3\,\overset{\cdot\cdot}{Fe}SO_4 = \overset{\cdot\cdot}{Fe}_3[Fe(CN)_6]_2''' + 3\,K_2SO_4.$$

La formazione di questi doppi cianuri insolubili e colorati è caratteristica dei sali di ferro e di rame, ed è utilizzata nelle ricerche chimiche, come nell'arte tintoria.

Caratteristici sono i composti: *ferro-tetracarbonile* $Fe(CO)_4$ e *ferro-pentacarbonile* $Fe(CO)_5$, che il ferro forma coll'ossido di carbonio quando questo gas si faccia passare sul ferro finamente diviso scaldato a 80°. Sono liquidi di colore aranciato, che cristallizzano per raffreddamento e ad elevata temperatura si scompongono in Fe e CO.

249. **Cobalto.** Co = 58,97. — Accompagna il nichelio in quasi tutti i suoi minerali, di più si trova allo stato di arseniuro nella *smaltina*, di solfoarseniuro nella *cobaltina* e di arseniato nella *eritrina o cobalto rosso*.

È metallo grigio-rossastro, duttile e più tenace del ferro, meno facile a fondersi, è molto duro e magnetico; la sua densità è = 8,4. Si ottiene puro riducendo il suo ossido con idrogeno, o scomponendo l'ossalato col calore. Forma due serie di sali: *cobaltosi* o *cobaltici*.

L'***ossido cobaltoso*** — CoO, ha l'aspetto di polvere verde oliva e può aversi arroventando il metallo in corrente di vapor d'acqua.

Idrato cobaltoso = $Co(OH)_2$. — Precipitando cogli idrati alcalini la soluzione di un sale cobaltoso si forma un precipitato azzurro di un sale basico cobaltoso, che scaldato si converte in idrato cobaltoso $Co(OH)_2$ di color roseo.

Nitrato cobaltoso = $Co(NO_3)_2$. — Si prepara sciogliendo il cobalto nell'acido nitrico; è un bel sale rosso, che cristallizza con 11 molecole di acqua. Si decompone al calore, e si converte in ossido cobaltico.

Solfato cobaltoso = $CoSO_4$. — Forma bei prismi rossi con 7 molecole di H_2O, isomorfi con quelli del solfato ferroso, solubili nell'acqua.

Cloruro cobaltoso = $CoCl_2$. — È azzurro-violetto, ed unito con 6 H_2O forma prismi rossi i quali per calore, perdendo acqua divengono azzurri; serve perciò a fare i così detti *inchiostri simpatici* e dei semplici *igroscopi*.

Solfuro cobaltoso = CoS. — Si precipita dalle soluzioni neutre o alcaline di sali cobaltosi, è di color nero, si scioglie negli acidi con difficoltà, sebbene non si formi in soluzioni acide anche diluite.

L'**ossido cobaltico** — Co_2O_3, è polvere nera, che calcinata si converte in un altro ossido analogo alla magnetite = Co_3O_4.

Entrano i sali di questo metallo nella composizione di molte materie coloranti, come l'azzurro di Thènard ed il verde di Rinmann.

I sali di cobalto contenenti l'ione Cö dànno soluzioni rosse, i sali non ionizzati sono azzurri.

Si riconoscono i composti di cobalto, perchè colla soluzione di nitrito potassico precipitano un *nitrito-cobaltico-potassico* $2\,KNO_2.Co(NO_2)_3$, cristallino, giallo e cogli alcali dànno un precipitato prima azzurro, poi roseo; colorano l'allumina infuocata in azzurro; le perle col borace e col sal di fosforo sono pure azzurre.

Anche il cobalto possiede come il ferro la proprietà di formare col cianuro potassico, cianuri doppi contenenti ioni complessi di cobalto-cianogeno ed assai stabili. È noto ad es. il *cobalticianuro potassico* $K_3Co(CN)_6$ cristallizzato in prismi rombici incolori.

Sciogliendo l'ossido cobaltico in acidi concentrati si ottengono per lo più sali cobaltosi, essendo i sali cobaltici semplici poco stabili. Si conoscono però *allumi* cobaltici (cioè solfati doppi di cobalto e di un metallo alcalino) e molti sali doppi cobaltici-ammonici di svariata composizione, detti roseo cobaltici, luteocobaltici e purpureo-cobaltici per il loro colore; di essi parleremo a pag. 392.

---

250. **Nichelio.** Ni = 58,68. — Si trova allo stato di arseniuro, di solfoarseniuro, s'incontra quasi sempre anche nel ferro meteo-

rico. Si ottiene puro scomponendo l'ossalato per mezzo del calore: $NiC_2O_4 = Ni + 2CO_2$. In grande si ricava analogamente al ferro in *alti forni* dalla *guarnierite* $(Ni, Mg)SiO_3 . nH_2O$, minerale assai comune nella Nuova Caledonia. Il nichelio è malleabile, durissimo, magnetico come il ferro, bianco quasi come l'argento; la sua densità è = 8,86; fonde a 1480°, è solubile facilmente nell'acido nitrico, dificilmente negli acidi cloridrico e solforico; è inalterabile all'aria.

Usi e produzione. — Il nichelio è parte essenziale della lega detta argentana o packtong (rame $^{50}/_{100}$, nichelio $^{25}/_{100}$ e zinco $^{25}/_{100}$), è pure usato per piccole monete divisionali, tanto puro, come in lega col [illegible] di rame. Molto importante è pure la sua applicazione nella *nichelatura galvanica* per ricoprire il ferro, l'acciaio, lo zinco e diversi altri metalli di uno strato lucente e assai resistente agli agenti atmosferici. Dicemmo già del suo impiego nella preparazione di acciai speciali.

La produzione mondiale che nel 1892 era circa 2969 tonnellate salì nel 1903 a 9870 tonnellate, e nel 1910 e 20100 tonnellate di cui 10000 in America, 3500 in Inghilterra, 4500 in Germania e 1800 in Francia. Il suo prezzo che era circa 20 lire al kg. nel 1875 discese a circa 4 lire nel 1901 per risalire a 5,50-6,25 lire nel 1907 e riscendere nel 1911 a circa L. 3,10. Ora è notevolmente rincarato.

Il nichelio forma composti nicheliosi e nichelici. I composti nicheliosi sono i più comuni e i più stabili.

Nitrato nichelioso $= Ni(NO_3)_2$. — È un sale verde cristallizzato in prismi monoclini, con 6 molecole di H_2O. È solubile nell'acqua, per calcinazione si converte in *ossido nichelico* $= Ni_2O_3$, e a più elevata temperatura in *ossido nichelioso* $= NiO$.

Idrato nichelioso $= Ni(OH)_2$. — Si precipita cogli alcali della soluzione del nitrato, ha colore verde chiaro; è solubile nell'ammoniaca che colorisce in azzurro.

Solfato nichelioso $= NiSO_4$. — Forma cristalli verdi prismatici, con 7 molecole di acqua di cristallizzazione; invece con $6H_2O$ cristallizza assumendo la forma di ottaedri a base quadrata.

Forma solfati doppî coi solfati alcalini tra cui il *solfato doppio di nichelio ed ammonio*, $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 . 6H_2O$ che cristallizza in bei prismi verdi è assai solubile in acqua e viene impiegato per la nichelatura galvanica.

Il **cloruro nichelioso** $= NiCl_2 . 6H_2O$ forma prismi verdi monoclini e per riscaldamento si ottiene facimente sublimato in cristallini, anidridi, di color giallo.

Solfuro nichelioso $= NiS$. — È il precipitato nero che si forma trattando i sali di nichelio con un solfuro alcalino. Non precipita in soluzioni acide; ma una volta formatosi si scioglie solo negli acidi energici.

Anche il nichelio forma coll'ossido di carbonio il *nichel-tetracarbonile* $Ni(CO)_4$ per diretta combinazione di questo gas col nichelio in fina polvere. È un liquido incoloro, che bolle a 43° e cristallizza a — 24°. I suoi vapori scaldati oltre 60° esplodono formando nichelio metallico e ossido di carbonio.

Il cianuro nichelioso forma col cianuro potassico un cianuro doppio $K_2Ni(CN)_4$ meno solubile però dei cianuri complessi del ferro e del cobalto.

I composti di nichelio si riconoscono dal colore verde del loro idrato, che forma un liquido azzurro sciogliendosi nell'ammoniaca e dalla proprietà del suo solfuro di sciogliersi alquanto nel solfuro ammonico colorando il liquido in bruno.

251. Metalli del gruppo del platino. — Sotto questo nome si comprendono gli altri elementi che appartengono all'VIII gruppo; cioè il *rutenio*, il *rodio* e il *palladio* del 5° periodo, che sono detti anche *leggeri* perchè le loro densità sono comprese tra le 12 e 13; e l'*osmio*, l'*iridio* ed il *platino*, che corrispondono ai precedenti nel 6° periodo degli elementi e si dicono *pesanti* avendo una densità che varia da 21,5 a 22,5.

Si trovano insieme negli stessi minerali e la loro separazione è lunga e laboriosa a causa di molteplici difficoltà. Però sono tutti conosciuti allo stato di purezza.

Rutenio. Ru = 101,7. — È di color grigio acciaio, duro, assai fragile, fonde a 1800° e si scioglie con difficoltà perfino nell'acqua regia, con cui forma un cloruro $RuCl_3$. Si conoscono anche diversi derivati del tetracloruro $RuCl_4$ non ancora noto allo stato libero.

Scaldato all'aria in fina polvere forma una miscela di due ossidi RuO ed Ru_2O_3. Fuso con potassa e nitro fornisce il rutenato potassico K_2RuO_4 che gli acidi diluiti trasformano in perrutenato $KRuO_4$.

Facendo passare una corrente di cloro in una soluzione concentrata di *rutenato potassico* si ottiene il *tetrossido* RuO_4 facilmente volatile, che cristallizza per raffreddamento in una massa cristallina giallo-dorato fusibile a 25°,5.

Osmio. Os = 190,9. — Accompagna il platino nei suoi minerali ed è fusibile solo a 2500°. Ridotto in polvere tenuissima e scaldato si ossida assai facilmente, formando coll'ossigeno vari composti, di cui sono ben noti OsO; Os_2O_3; OsO_2 ed infine il *tetrossido* OsO_4, che è il suo composto più caratteristico. Formasi anche il tetrossido facendo agire il cloro sull'osmio in presenza di acqua. La soluzione acquosa di questo composto chiamasi impropriamente **acido osmico** ed è usato in microscopia.

Fondendo l'osmio con alcali e nitro ottengonsi gli osmiati (ad es.: K_2OsO_4 osmiato potassico) analoghi ai rutenati.

Si conoscono due cloruri $OsCl_2$ e $OsCl_4$.

Rodio. Rh = 102,9. — Ha il colore simile all'alluminio ed è molto duttile, è inattaccabile dagli acidi e perfino dall'acqua regia. Scaldato all'aria si trasforma nell'ossido RhO; forma anche altri due ossidi Rh_2O_3 ed RhO_2. L'ossido Rh_2O_3 si combina cogli acidi formando i sali rodici e fra questi il solfato $Rh_2(SO_4)_3$ che forma allumi coi solfati alcalini. Il tricloruro $RhCl_3$ si ottiene facendo combinare il cloro col rodio a temperatura elevata, in forma di una massa rossa-scura e si unisce coi cloruri alcalini formando composti complessi (clorosali).

Iridio. Ir = 193,1. — È il metallo meno fusibile che si conosca, e si ottiene dalla lega d'osmio, iridio, facendo volatilizzare l'osmio allo stato di tetrossido. In lega col platino è impiegato assai per apparecchi di chimica e campioni di pesi, misure ecc., perchè tale lega è anche più resistente agli agenti fisici e chimici del platino puro. L'iridio puro non si scioglie neppure nell'acqua regia. Forma tre cloruri $IrCl_2$, $IrCl_3$ e $IrCl_4$; i due ultimi dànno sali doppi coi cloruri alcalini — ad esempio col cloruro di potassico $IrCl_3 . 3\,KCl . 3\,H_2O$ e $IrCl_4 . 2\,KCl$ — il primo dei quali è solubile in acqua, mentre il secondo vi è quasi insolubile. Il sesquiossido Ir_2O_3 dà sali cogli acidi, tra cui il solfato, che forma allumi coi solfati alcalini. Si conosce anche il biossido IrO_2, che è polvere nero-bleu.

Palladio. Pd = 106,7 — Si trova libero nelle sabbie aurifere del Brasile e somiglia esternamente all'argento: la sua densità è = 11,9; è più fusibile del platino. Ha la proprietà di assorbire i gas per l'azione di un moderato calore o dell'elettricità; può assorbire fino a 960 volte il proprio volume di idrogeno, aumentando di un decimo il proprio volume; il palladio conserva il suo aspetto metallico e scaldato nel vuoto perde l'idrogeno assorbito. Il palladio saturo di idrogeno è un energico riducente. Ad elevata temperatura l'idrogeno brucia e rimane il palladio libero.

Col cloro si forma il cloruro palladioso = $PdCl_2$, che dà cristalli bruno-rossastri con 3 mol. di H_2O; ed il cloruro palladico = $PdCl_4$, che è liquido bruno. Si ottiene questo dal palladio sciogliendolo in acqua regia; per riscaldamento della sua soluzione fornisce il cloruro palladioso, che ha la proprietà di assorbire l'ossido di carbonio, ed è impiegato come reattivo per la ricerca

di questo gas. Il palladio si scioglie anche nell'acido nitrico formando il nitrato $= Pd(NO_3)_2$.

252. **Platino.** $Pt = 195,2$ — Si trova in natura allo stato di lega con l'iridio, con l'osmio e col palladio, negli Urali, in California e nel Brasile. È bianco argentino, lucente; la sua densità è = 21,5. Fonde solamente alla fiamma del cannello ossidrico, ma al calor rosso si rammollisce e si può tirare in fili ed anche saldare. È specialmente usato per apparecchi da laboratorio per la sua resistenza agli acidi ed alle elevate temperature. Si scioglie nell'acqua regia, e lentamente nell'acqua di cloro. In stato di estrema divisione, quale si ottiene separandolo dalle soluzioni dei suoi sali per mezzo della potassa caustica, costituisce il ***nero di platino***. Scaldando il cloroplatinato ammonico, e meglio i cloroplatinati di alcune basi organiche, si ottiene sotto forma di una massa porosa leggerissima detta ***spugna di platino***, ben nota per la proprietà che ha di assorbire grande volume di gas. Vedemmo a suo luogo l'applicazione di essa come catalizzatore nell'accendilume chimico, per la preparazione dell'acido bromidrico, dell'anidride solforica, ecc.

Facendo scoccare scintille elettriche fra due punte di platino in acqua distillata si ottiene una *soluzione colloidale* di platino (platino allo stato colloide in estrema suddivisione), che ha pure energica azione catalizzatrice.

Il platino forma due serie di composti *platinosi* e *platinici*; negli uni apparisce bivalente, negli altri tetravalente. Esiste inoltre un ossido PtO_3 descritto a Wöhler nel 1909.

Cloruro platinico $= PtCl_4$. — Si forma sciogliendo il platino nell'acqua regia; cristallizza unito con 2 molecole di acido cloridrico; è solubile, e colorisce l'acqua in giallo rossastro. In tale caso deve considerarsi come ***acido cloroplatinico*** $= H_2PtCl_6$. Infatti con i sali potassici produce un precipitato giallo cristallino di (*cloroplatinato potassico*) $= K_2PtCl_6$ quasi insolubile nell'acqua; ed anche con i sali ammonici dà origine ad un composto consimile $= (NH_4)_2PlCl_6$.

Questi sali sono detti ***cloroplatinati*** e non cloruri, poichè tutti i cloruri come abbiamo veduto, per aggiunta di una soluzione di nitrato d'argento dànno un precipitato di cloruro argentino a causa della presenza dell'ione Cl'; ma il cloruro di platino cristallizzato con acido cloridrico ($PtCl_4 . 2 HCl$) precipita invece cloroplatinato d'argento Ag_2PtCl_6; ciò che prova che non contiene l'ione cloro, ma l'ione $PtCl_6''$ e che deve ritenersi acido cloroplatinico $2 H^{\cdot}...PtCl_6''$.

Trattando la soluzione di acido cloroplatinico con soda caustica e poi con acido debole (acetico) precipita l'idrato $Pt(OH)_4$, che sciogliesi tanto negli acidi come nelle basi forti, mostrando perciò anche un debole carattere acido. Ad esso corrisponde probabilmente l'acido platinico $H_2Pt(OH)_6$, i cui sali si formano anche fondendo il platino cogli alcali. (Perciò *non devono mai fondersi gli alcali in recipienti di platino!*)

Cloruro platinoso $= PtCl_2$. — Si ottiene scaldando il cloruro platinico; è polvere grigio verdastra, insolubile nell'acqua.

Il cianuro platinoso $Pt(CN)_2$ ha poca importanza per sè; ma forma doppi sali assai interessanti.

Il doppio cianuro platino-baritico $PtBa(CN)_4$, conosciuto sotto il nome di **platinocianuro di bario** è fornito ... è dotato di speciale *dicroismo*, appare cioè di colore giallo-verdognolo o azzurro-violetto secondo la direzione in cui vengono osservati. Esso diviene fortemente fluorescente sotto l'azione dei raggi X e serve perciò a formare schermi, che rendono visibili queste radiazioni scoperte dal Röntgen.

Si conoscono due bromuri, due ioduri, due ossidi; due solfuri PtS e PtS_2; infine il **solfato platinico** $= Pt(SO_4)_2$, ed il **nitrato** $= Pt(NO_3)_4$, che sono due sali assai solubili.

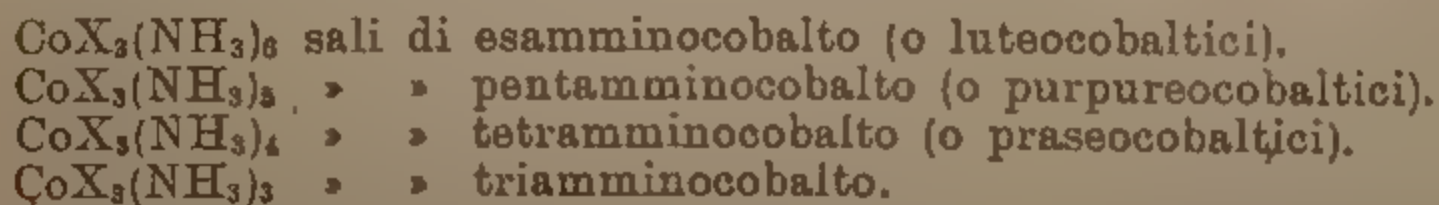
253. Composti complessi dei metalli dell'VIII gruppo. — I metalli dell'VIII gruppo e specialmente cobalto e platino hanno la proprietà di formare composti complessi, che posseggono empiricamente la composizione di sali i quali abbiano addizionato una o più molecole di ammoniaca. Così aggiungendo ammoniaca ai sali cobaltosi sino a ridisciogliere il precipitato formatosi si ottiene una soluzione, che assorbe ossigeno dall'aria e se ad essa si aggiunge l'acido corrispondente al sale cobaltoso impiegato, si separa una polvere rosso mattone cristallina, che porta il nome di *sale di roseocobalto*. Così dal $CoCl_2 + NH_3 + HCl$ si ottiene $CoCl_3(NH_3)_5$, H_2O e da $Co(NO_3)_2 + NH_3 + HNO_3$ si ha $Co(NO_3)_3(NH_3)_5$, H_2O, rispettivamente cloruro e nitrato *roseocobaltico*. Questi sali scaldati in soluzione acida perdono H_2O e dànno rispettivamente i sali di ***purpureocobalto*** $CoCl_3(NH_3)_5$; $Co(NO_3)_3(NH_3)_5$.

Se una soluzione ammoniacale di cloruro cobaltoso si aggiunge cloruro ammonico e un ossidante, si separano cristalli giallo rossastri (per es. $CoCl_3(NH_3)_6$) solubili in acqua fredda. Questi tipi di composti si dicono sali di *luteocobalto*. Variando opportunamente i gruppi elettropositivi con altri radicali acidi (NO_2, CN; F, ecc.) si hanno i sali *croceocobalto*, *flavocobalto*, *xantocobalto*, ecc.

Tali composti meglio che dai nomi sopra indicati, derivanti dal loro colore, si denominano *cobaltammine* con un prefisso numerale, che indica il numero di molecole NH_3 che contengono.

Nei composti che contengono il gruppo *esamminico* $(NH_3)_6$ si possono sostituire parte delle molecole NH_3 con molecole di acqua, e si possono anche semplicemente eliminare molecole di NH_3.

Si hanno così serie di sali nelle cui formole X indica il radicale acido:

$CoX_3(NH_3)_6$ sali di esamminocobalto (o luteocobaltici).
$CoX_3(NH_3)_5$ » » pentamminocobalto (o purpureocobaltici).
$CoX_3(NH_3)_4$ » » tetramminocobalto (o praseocobaltici).
$CoX_3(NH_3)_3$ » » triamminocobalto.

Questi sali non dànno le reazioni del cobalto e dell'ammoniaca e quindi si deve ammettere in essi l'esistenza di ioni complessi. Essi sono nelle loro soluzioni variamente dissociati; e siccome dal $CoCl_3(NH_3)_6$ tutto il cloro può esser precipitato da soluzioni argentiche, si deve dedurre che i 3 atomi di cloro formino l'anione, mentre il catione trivalente è formato dal resto della molecola

$$[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot} \ldots 3(Cl').$$

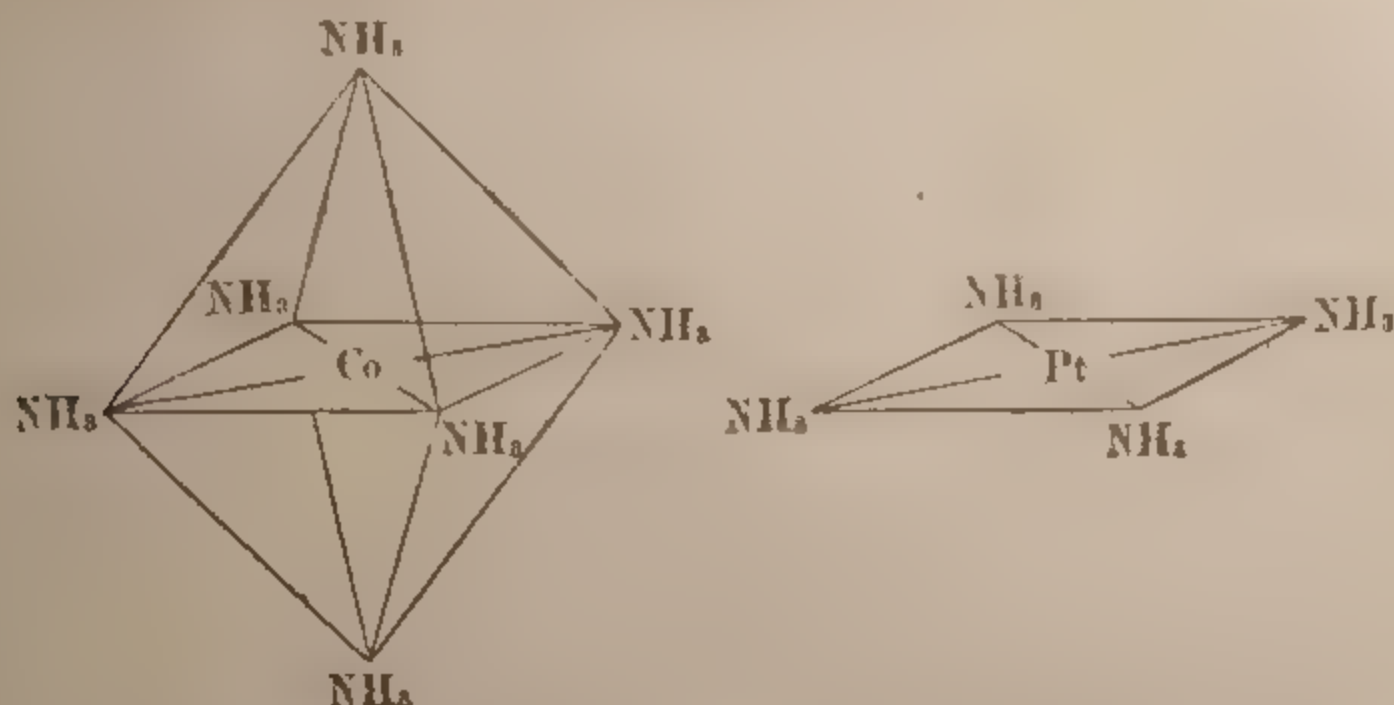
Quando si elimina una molecola di ammoniaca un atomo di cloro perde la proprietà di ionizzarsi e il nitrato d'argento non separa che due atomi di Cl:

$$CoCl_3(NH_3)_5 \rightleftarrows [Co(NH_3)_5Cl]^{\cdot\cdot} \ldots 2(Cl').$$

Eliminando ancora una molecola NH_3 il sale conduce meno la corrente elettrica e non precipita con soluzioni argentiche che un atomo di cloro:

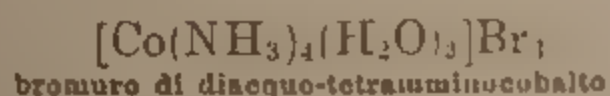
$$CoCl_3(NH_3)_4 \rightleftarrows [CoCl_2(NH_3)_4]^{\cdot} \ldots . Cl'.$$

Finalmente il sale $CoCl_3(NH_3)_3$ non è ionizzato e non conduce la corrente. Werner perciò suppone che le sei molecole NH_3 (o H_2O) siano *coordinate* attorno all'atomo del cobalto formando un ione complesso; in altri casi (es. nei com-

posti analoghi del platino i gruppi coordinati all'atomo del [illegible] bero 4, ciò che può rappresentarsi coi seguenti schemi:

Dai composti contenenti il complesso $Co(NH_3)_6$ si possono ottenere altri composti analoghi sostituendo le molecole di ammoniaca con altre molecole e specialmente di acqua; *il numero totale di molecole legate all'atomo del metallo resta però sempre = 6.*

Così si hanno dei composti detti *acquo-sali*:

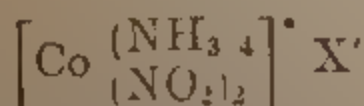
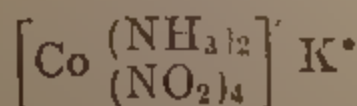
$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Br_3$ — bromuro di diacquo-tetramminocobalto

$[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3$ ecc. — cloruro di triacquo-triamminocobalto

Per la sostituzione di NH_3 con NO_2 si hanno i seguenti derivati così dissociati:

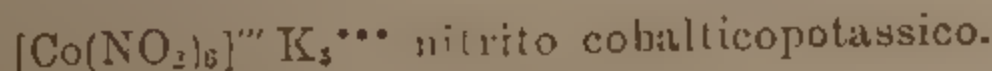
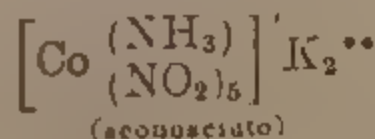
$[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot} X_3'''$ — sale di luteocobalto

$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_5 \\ NO_2\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} X_2''$ — sale di xantocobalto

$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_4 \\ (NO_2)_2\end{matrix}\right]^{\cdot} X'$ — sale di croceocobalto

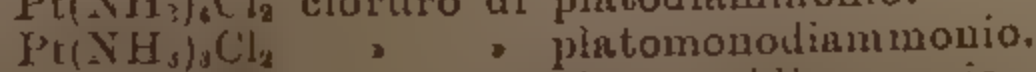
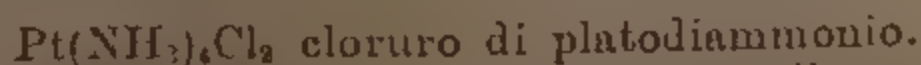
$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_3 \\ (NO_2)_3\end{matrix}\right]$ — nitrito di triamminocobalto

$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_2 \\ (NO_2)_4\end{matrix}\right]' K^{\cdot}$ — nitrito biamminocobaltipotassico

$\left[Co \begin{matrix}(NH_3) \\ (NO_2)_5\end{matrix}\right]'' K_2^{\cdot\cdot}$ — (sconosciuto)

$[Co(NO_2)_6]''' K_3^{\cdot\cdot\cdot}$ nitrito cobalticopotassico.

L'ultimo termine è dello stesso tipo di $[Co(CN)_6]K_3$ cobalticianuro di potassio, e $K_3Fe(CN)_6$ ferricianuro potassico; per cui si vede come questi concetti vengono a raggruppare sotto un medesimo punto di vista composti, che dapprima apparivano assai diversi.

Dal platino si derivano pure numerosi gruppi di composti metallammoniaci o *platinammine*. Così trattando con ammoniaca la soluzione cloridrica fredda del cloruro platinoso si forma un precipitato verde il quale saldato all'ebullizione dà un composto insolubile: $Pt(NH_3)_4 . Cl_2 . H_2O$ detto *cloruro di platodiammonio o sale verde di Magnus.*

Per i composti del platino si può ripetere quanto si è detto per quelli del cobalto salvo che le molecole coordinate sono per lo più in numero di 4, così si ha:

$Pt(NH_3)_4Cl_2$ cloruro di platodiammonio.
$Pt(NH_3)_3Cl_2$ » » platomonodiammonio.
$Pt(NH_3)_2Cl_2$ » » platosemidiammonio.

Esercizi e problemi. — *Il ferro magnetico od ossido salino di ferro si compone di 72,4 p. di ferro e di 27,6 % di ossigeno: e di più sappiamo che esso si può considerare come una combinazione di ossido ferroso e di ossido ferrico.*

Si vuol sapere ora, quali sono le relative proporzioni in cui i due ossidi sono combinati.

Il quesito si può risolvere ricorrendo al metodo indiretto, mediante le equazioni algebriche, come appunto dimostriamo.

La composizione chimica dei due ossidi del ferro è rappresentata dalle seguenti cifre:

	FeO = ossido ferroso	Fe_2O_3 = ossido ferrico
Ferro	56	112
Ossigeno	16	48
	72	160

ossia semplificando (dividendo per 8 e per 16)

Ferro	7	7
Ossigeno	2	3
	9	10

In un peso X di ossido ferroso, adunque, vi è contenuto $^7/_9$ di metallo e $^2/_9$ di ossigeno; e in un peso Y di ossido ferrico è contenuto $^7/_{10}$ di ferro e $^3/_{10}$ di ossigeno: quindi si avranno le due equazioni:

$$\frac{7X}{9} + \frac{7Y}{10} = A$$

$$\frac{2X}{9} + \frac{3Y}{10} = B.$$

Da queste si ricava il valore delle due incognite, perchè A rappresenta la quantità del ferro contenuto in 100 p. di ferro magnetico e perciò è = 72,4: B rappresenta l'ossigeno contenuto in 100 p. della stessa sostanza che, nel nostro caso, è = 27,6.

Sostituendo nelle 2 equazioni il valore di A e B si trova:

$$X = 31, \quad e \quad Y = 69.$$

In conclusione in 100 gr. di ossido magnetico di ferro sono contenuti 31 gr. di ossido ferroso e 69 gr. di sesquiossido di ferro.

Quesiti da risolvere. — *a*) Quanto azzurro di Berlino si può ottenere con 27 gr. di prussiato giallo?

b) Una mescolanza di cloruro ferroso e cloruro ferrico anidri pesava gr. 25. Sciolta in acqua e trattata con nitrato d'argento si ottennero 65 gr. di cloruro di argento; quanto era il cloruro ferrico?

c) Quanto ossido ferrico si ottiene da 36 gr. di solfato ferroso per calcinazione? (vedi a pag. 385).

d) Quanto nichelio può aversi per elettrolisi di 50 gr. di solfato doppio di nichelio e di ammonio?

e) Quanta spugna di platino si ottiene per calcinazione di 10 gr. di cloroplatinato ammonico?

CHIMICA DEI COMPOSTI DEL CARBONIO

I. Generalità sulle sostanze organiche e sull'analisi elementare

1. Composizione delle sostanze organiche. — Sul declinare del secolo decimosettimo i naturalisti ed i chimici distinsero le sostanze minerali da quelle che essenzialmente compongono gli organi delle piante e degli animali; le quali furono dette, come pure sono oggi, *sostanze organiche.*

A. L. Lavoisier, intorno al 1790, provò col suo consueto e mirabile rigore scientifico, che nella combustione di alcune sostanze vegetali si produce soltanto anidride carbonica ed acqua; da altre sostanze si ha anche svolgimento di azoto, e quest'ultimo è specialmente abbondante nei prodotti della combustione di sostanze, che hanno origine animale. Egli, per conseguenza, pensò che nella composizione delle sostanze organiche entrassero costantemente il carbonio, l'idrogeno, l'ossigeno e qualche volta l'azoto.

Fino a tanto che non fu possibile riprodurre sostanze identiche a quelle che si possono avere dagli esseri viventi, si continuò quasi universalmente a credere, che alla formazione delle sostanze organiche presiedesse una speciale causa (la così detta *forza vitale*) con leggi particolari e diverse da quelle che governano le combinazioni degli elementi con l'ossigeno, con lo zolfo, col cloro, ecc. Onde si partì la scienza in due diversi rami di studio; cioè in chimica organica e chimica minerale, altrimenti detta inorganica.

Nel 1828 Wöhler riprodusse l'*urèa* (sostanza fino ad allora ricavata esclusivamente da prodotti di origine organica) con sostanze di provenienza assolutamente minerale (isocianato ammonico, v. pag. 217).

Poco dopo molte altre sostanze organiche si riprodussero artificialmente. Da quel tempo i chimici si dettero allo studio della sintesi delle sostanze organiche, e dopo lungo, ma proficuo lavoro giunsero a riconoscere in modo assolutamente certo e sicuro che molte sostanze organiche (acidi organici, alcoli, eteri, basi, ecc.) si possono riprodurre in laboratorio, e che *le leggi che reggono la formazione delle sostanze organiche sono quelle medesime che valgono per le sostanze minerali.* Per conseguenza la distinzione della chimica organica dalla inorganica

non si può accettare più se non come divisione metodica, utile soltanto a scopo didattico.

Le sostanze organiche, in conclusione, debbono essere definite come *combinazioni più o meno complesse del carbonio*; le quali si formano e in generale si comportano in modo simile alle combinazioni degli altri elementi chimici. Solamente alcuni gruppi di dette sostanze (alcoli, aldeidi, eteri, ecc.) presentano caratteri tali, che non hanno esatto riscontro negli altri composti finora studiati; e per ciò è utile studiarli a parte. Inoltre si possono distinguere dalle inorganiche quelle combinazioni del carbonio, che presentano struttura cellulare, fibrosa, lamellare, ecc.; mai forma e struttura cristallina; che non possono cambiare di stato senza alterarsi e che sono organi o parti di organi sia degli animali, sia dei vegetali. Da tali sostanze giustamente dette *sostanze organizzate*, di cui anzichè la chimica si occupa la fisiologia, il chimico con i diversi mezzi di separazione (solventi ecc.) isola parecchie sostanze organiche vere e proprie; cosicchè le materie organizzate facilmente si rivelano formate da diverse combinazioni di carbonio tra loro variamente associate.

2. Estrazione e separazione delle sostanze organiche con mezzi fisici. — Per mezzo degli agenti fisici è dato separare alcune sostanze organiche dalle molte altre con cui sono unite.

Maneggiando la pasta fatta con farina di grano, priva di crusca e chiusa in un sacchetto di tela sotto un getto di acqua, rimane entro il sacchetto il *glutine* e passa in sospensione nell'acqua l'*amido*, che si può raccogliere, lavare ed asciugare; ed ecco con questo semplice espediente meccanico separate dalla farina di grano due delle sostanze organiche, che essa contiene

Spremendo le scorze dell'arancio davanti una spugna, piccole goccie di essenza saltan fuori, e si raccolgono, adagio, adagio, in quantità nelle celle della spugna; sicchè spremendo poi la spugna stessa si raccoglie l'essenza in discreto stato di isolamento.

Trattando con alcol assoluto le barbebietole sottilmente divise in fettuccie, si ottiene una soluzione, da cui si può avere cristallizzato lo zucchero di canna, altra sostanza organica non rara ad incontrarsi nei vegetali.

I solventi offrono modo, in generale, di separare le materie in essi solubili, e sono continuamente applicati a tale scopo; e quando un vegetale, o un dato organo di una pianta o di un animale contiene due o più sostanze solubili in un medesimo solvente, si isolano abbastanza bene per cristallizzazione frazionata.

La cristallizzazione si deve ripetere più volte, e bisogna assicurarsi che la sostanza presenti sempre costanza di forme geometriche, abbia lo stesso coefficiente di solubilità, e fonda ad una medesima temperatura.

Per le materie volatili è di preferenza applicata la distillazione frazionata colla quale si ottengono sostanze con proprietà costanti, meritevoli di essere designate come *specie chimiche* in stato di purezza. Due liquidi volatili si separano tanto più facilmente quanto più distante è il loro punto di ebollizione: invece se la differenza tra i punti di ebollizione dei due composti che si vogliono separare è solo di pochi gradi, si raccolgono mescolanze che bollono a temperatura intermedia: cosicchè bisogna ripetere la distillazione frazionata, infino a tanto che il liquido non bolle tutto ad una medesima temperatura.

3. Acidi organici ed alcaloidi; modo di isolarli e separarli. — Alcune delle materie contenute negli organi degli esseri viventi sono dotate della proprietà di far volgere al rosso la carta di laccamuffa, di scomporre i

carbonati con svolgimento di anidride carbonica [illegible]
composti salini capaci di doppia scomposizione [illegible]
e propri e per la loro origine chiamansi *acidi organici*. Nel [illegible]
e dell'arancio si trova l'acido *citrico*, in quello [illegible] *acido ossalico*, nel
corpo delle formiche e di altri insetti l'acido *formico*, e tutti questi [illegible]
possono isolare traendo profitto delle loro particolari proprietà. Infatti dal
succo di limone defecato si estrae l'acido citrico, saturandolo con [illegible]
e determinando la neutralizzazione con calce viva, e scomponendo poi con acido
solforico il citrato di calcio formatosi. In altri casi serve anche l'ossido di ma-
gnesio; ma molto più comune è l'uso dell'ossido di piombo, perchè i sali piombici,
che sono per la maggior parte insolubili, purificanti che siano con una
lavatura mercè il gas solfidrico danno nascimento a solfuro di piombo inso-
lubile ed acido organico libero.

Assai numerose sono anche le sostanze organiche le quali diconsi *alcaloidi*, dotate di proprietà basiche, poichè saturano gli acidi, e producono combinandosi a questi, dei sali come fanno le basi alcaline (*alcali*), o almeno in modo somigliante all'ammoniaca. Tali sostanze sono assai importanti, perchè in generale dotate di energiche e pregevolissime proprietà.

Gli alcaloidi si trovano per lo più nelle piante combinate con acidi organici, ed anche con qualche acido minerale. Gli alcaloidi sieno liberi o si trovino combinati, si estraggono dai prodotti vegetali convertendoli in combinazioni saline molto solubili: così per estrarre la *chinina* dalle scorze della china si pongono le cortecce soppeste in acqua bollente acidulata con acido cloridrico, per ottenere una soluzione di cloruro di chinina, dalla quale con ossido di magnesio si fa precipitare l'alcaloide, o gli alcaloidi; giacchè sono due o più uniti insieme. Per aver poi separati l'uno dall'altro i diversi alcaloidi, si trae profitto della diversa solubilità loro e dei loro sali: così nel caso della china, la *chinina* si scioglie nell'etere e la *cinconina* no: il solfato di chinina è meno solubile nell'acqua di quello di cinconina, e cristallizza perciò prima dell'altro.

Altro espediente di cui si trae profitto per la separazione delle sostanze organiche è la precipitazione parziale, o frazionata che voglia dirsi. Dati due composti mescolati, per es. due acidi grassi, uno dei quali produca sali meno solubili dell'altro, aggiungasi una soluzione contenente un ossido capace di dare origine a sali poco solubili ed insolubili affatto, ma in quantità insufficiente per convertire in sali i due acidi grassi mescolati; si formerà allora un precipitato in cui si conterrà in prevalenza il sale meno solubile: e ripetendo la operazione una o due volte è possibile avere separato in uno stato di purezza uno dall'altro acido.

4. **Analisi elementare.** — L'analisi elementare dei composti del carbonio è basata sopra la loro completa combustione, in forza della quale tutto il loro carbonio si converte in anidride carbonica e tutto l'idrogeno in acqua. Raccolti questi due prodotti separatamente, e con ogni esattezza pesati, si determina poi, col calcolo, la quantità del carbonio e dell'idrogeno che la sostanza sottoposta alla combustione conteneva: e se la materia non componevasi che di tre elementi organici (C, H e O), fatta la somma dei primi due determinanti sperimentalmente (C e H), per differenza si desume la quantità del terzo, ossia dell'ossigeno.

Determinazione del carbonio e dell'idrogeno. — Per fare questa determinazione si prende la sostanza disseccata a 100°, oppure nel vuoto in presenza di acido solforico, e si mescola intimamente con ossido di rame polverulento e freddo, ma perfettamente disseccato poco avanti di farne la miscela; la quale deve essere introdotta celermente eppoi riscaldata con particolar cura entro una canna di quel vetro quasi infusibile che dicesi di Boemia. Per l'azione del calore il car-

bonio si unisce con l'ossigeno dell'ossido di rame e si trasforma in anidride carbonica; l'idrogeno, d'altra parte, si combina con l'ossigeno dell'ossido metallico e forma acqua, che il calore tiene allo stato di vapore.

La canna per la combustione deve essere lunga almeno 65 centimetri, e può essere chiusa e stirata in punta ad una estremità, aperta dall'altra (fig. 181), oppure aperta alle due estremità come nella figura 183, ed allora è più comodo mettere la sostanza, mescolata con ossido di rame in polvere, nella navicella che vedesi segnata tra *f* ed *e*.

Fig. 181.

In ogni caso la canna dapprima si lava e si asciuga scrupolosamente: vi si introduce ossido di rame per 5 o 6 cm. di lunghezza; poi si prende da gr. 0,2 a 0,3 della sostanza organica seccata nel vuoto o a 100°, e si mescola mercè apposito filo metallico entro la canna con ossido di rame, procurando che la miscela occupi da 10 a 15 centimetri della parte centrale della canna. Si aggiunge allora ossido di rame per altri 25 o 30 centimetri di lunghezza, e sopra a questo si pone una spirale

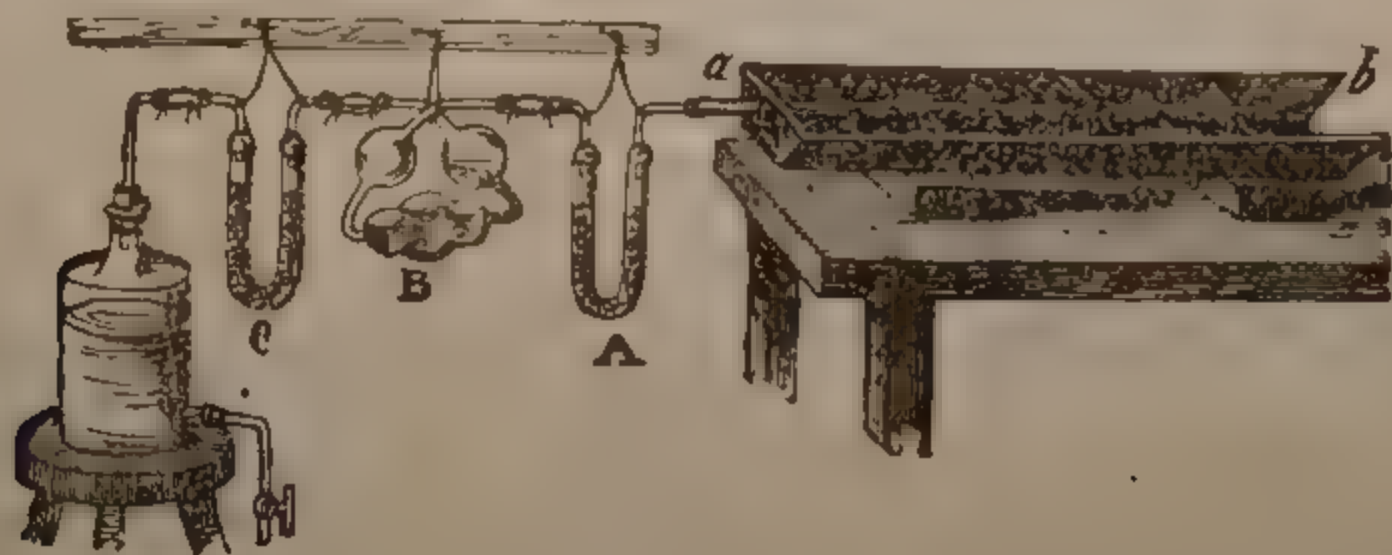



Fig. 182.

di rame e poi un fiocco di amianto prima infuocato, che fa da tappo poroso. Infine all'apertura della canna si adatta un tappo di sughero con un foro, in cui passa a sfregamento forzato il cannellino di vetro che deve stabilire la comunicazione tra la canna ove la combustione si compie, e l'apparato nel quale i prodotti della combustione debbono essere raccolti e pesati. Un apparato completo molto semplice, con fornello a carbone è rappresentato dalla figura 182, e come ben si vede il misto aeriforme che esce dalla canna *a b*, che è stata scaldata gradatamente dalla parte anteriore verso l'altra parte tirata in punta, passa per un tubo ad U (A) contenente una sostanza molto igroscopica (pomice imbevuta di acido solforico concentrato, oppure cloruro di calcio puro e secco) che si appropria e trattiene tutta l'acqua; sicchè il tubo cresce di peso. (Questo tubo anzichè la forma ad U

Fig. 183.

può avere anche la forma indicata dalla figura 183. Poi il [illegible] gassoso, privato così di ogni traccia di umidità, passa in un [illegible] apparecchio B con 5 rigonfiamenti o bolle, che si vede anche separato nella figura 184 (apparato a bolle Liebig) contenente liscivia preparata con 33 parti di potassa caustica solida sciolta in 100 parti di acqua, la quale trattiene l'anidride carbonica, crescendo proporzionalmente di peso. Ora, siccome i due tubi assorbenti sono scrupolosamente pesati avanti e dopo la combustione, l'aumento di peso che si verifica per ognuno di essi indica la quantità di H_2O e di CO_2 che si sono prodotte dalla combustione della materia organica sottoposta all'analisi.

Per agevolare l'operazione si aiuta l'uscita del misto dei gas e dei vapori dalla canna con un leggiera rarefazione effettuata mediante un aspiratore, formato da una bottiglia tubulata (fig. 182) applicata all'estremità dell'apparecchio, e per non perdere traccia nè di anidride carbonica nè di acqua, al tubo con 5 bolle si unisce un altro tubetto (C) con potassa caustica solida, che si pesa insieme col tubo a bolle. Infine all'aspiratore si unisce un tubo assorbente col cloruro di calcio, per trattenere il vapore acqueo che potrebbe innalzarsi dal suo interno, ed essere assorbito dai tubi da pesarsi.

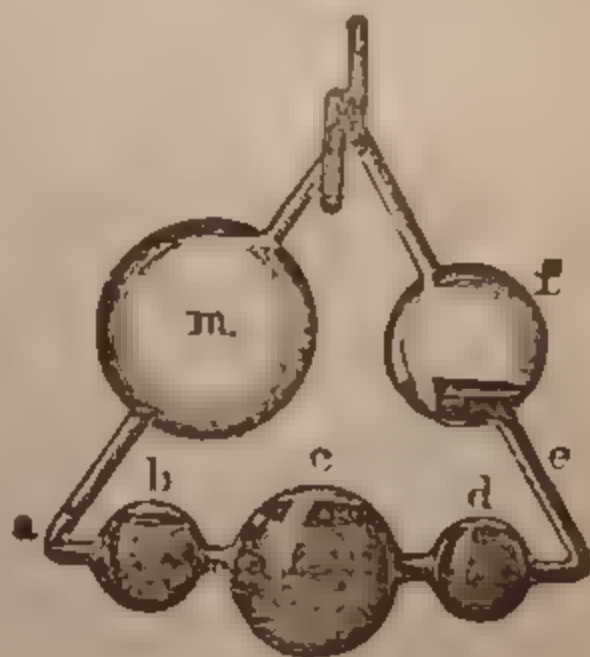



Fig. 184.

L'apparecchio completo con fornello a gas quale oggi usasi comunemente nei laboratorî vedesi nella figura 185. Con esso è facile scaldare la canna di vetro procedendo gradatamente dalle due estremità verso la parte centrale ove si contiene la sostanza che deve bruciare.

A sinistra però della canna che posa su di un fornello a gas si vede un apparecchio depuratore, formato di un sistema di tubi e di torricelle di vetro contenenti potassa caustica solida e acido solforico concentrato. Infatti al termine dell'operazione, per rendere la combustione completa, si deve far passare dalla canna ove si effettuò la combustione una corrente d'aria perfettamente privata di umidità e di anidride carbonica. Alla destra della canna si vede quale è la disposizione che si dà comunemente ai tubi assorbenti: *h* è il tubo a cloruro di calcio, *h* quello contenente la soluzione di potassa, congiunto con quello a potassa solida. L'aspiratore è costituito dalla campana *l* piena d'acqua, che si fa funzionare a piacere colla chiavetta che porta in alto.

Quando occorra per facilitare la combustione delle sostanze difficilmente combustibili, si fa passare nell'interno della canna alla fine della operazione una corrente di ossigeno, che si fa prima depurare nello stesso apparecchio che serve per la purificazione dell'aria.

Essendo ora noto il peso della sostanza bruciata, il peso della anidride carbonica e quello dell'acqua prodottesi, con un semplice calcolo si determina la quota centesimale del carbonio e dell'idrogeno contenuti nella sostanza stessa. Ad esempio, supponiamo che la so-

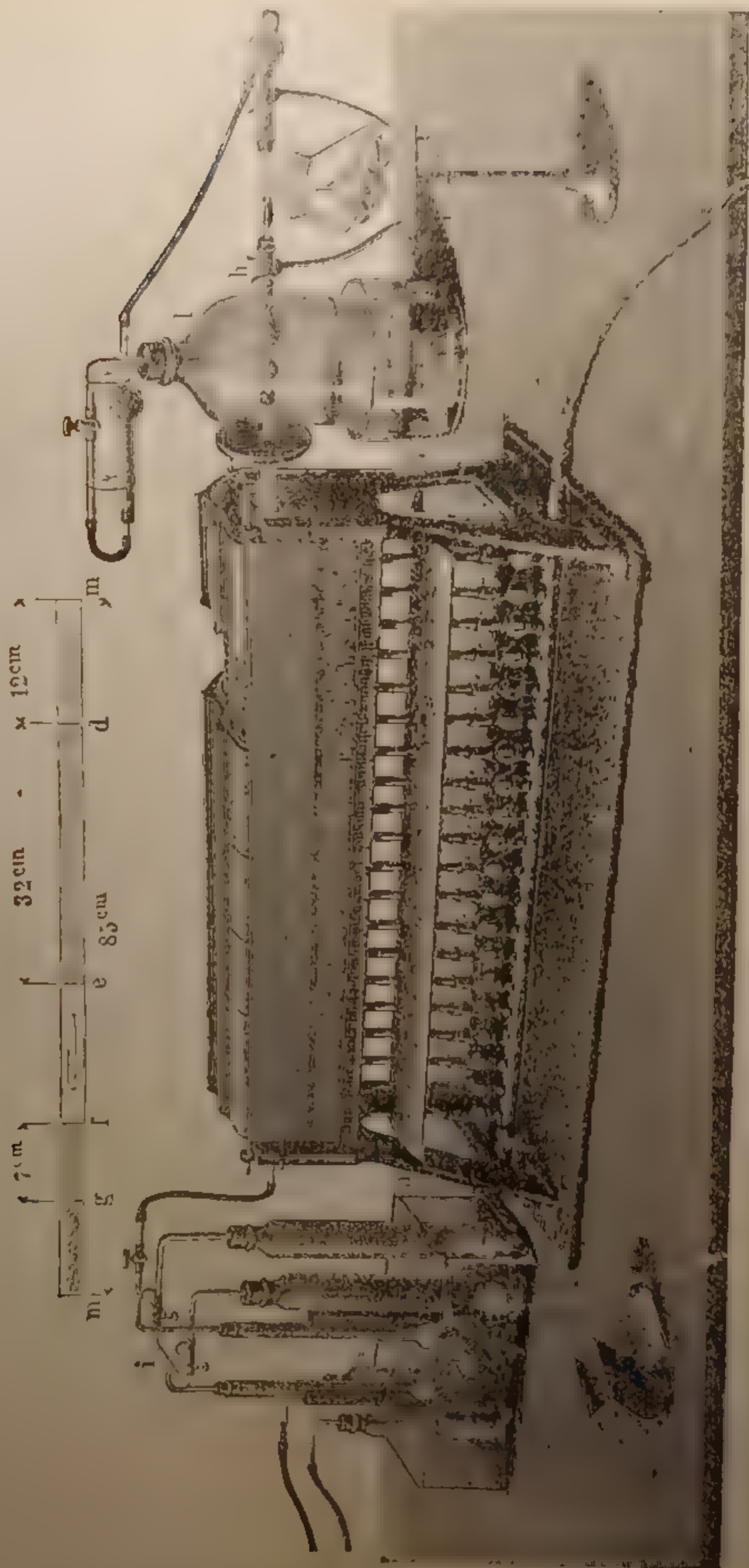



Fig. 185.

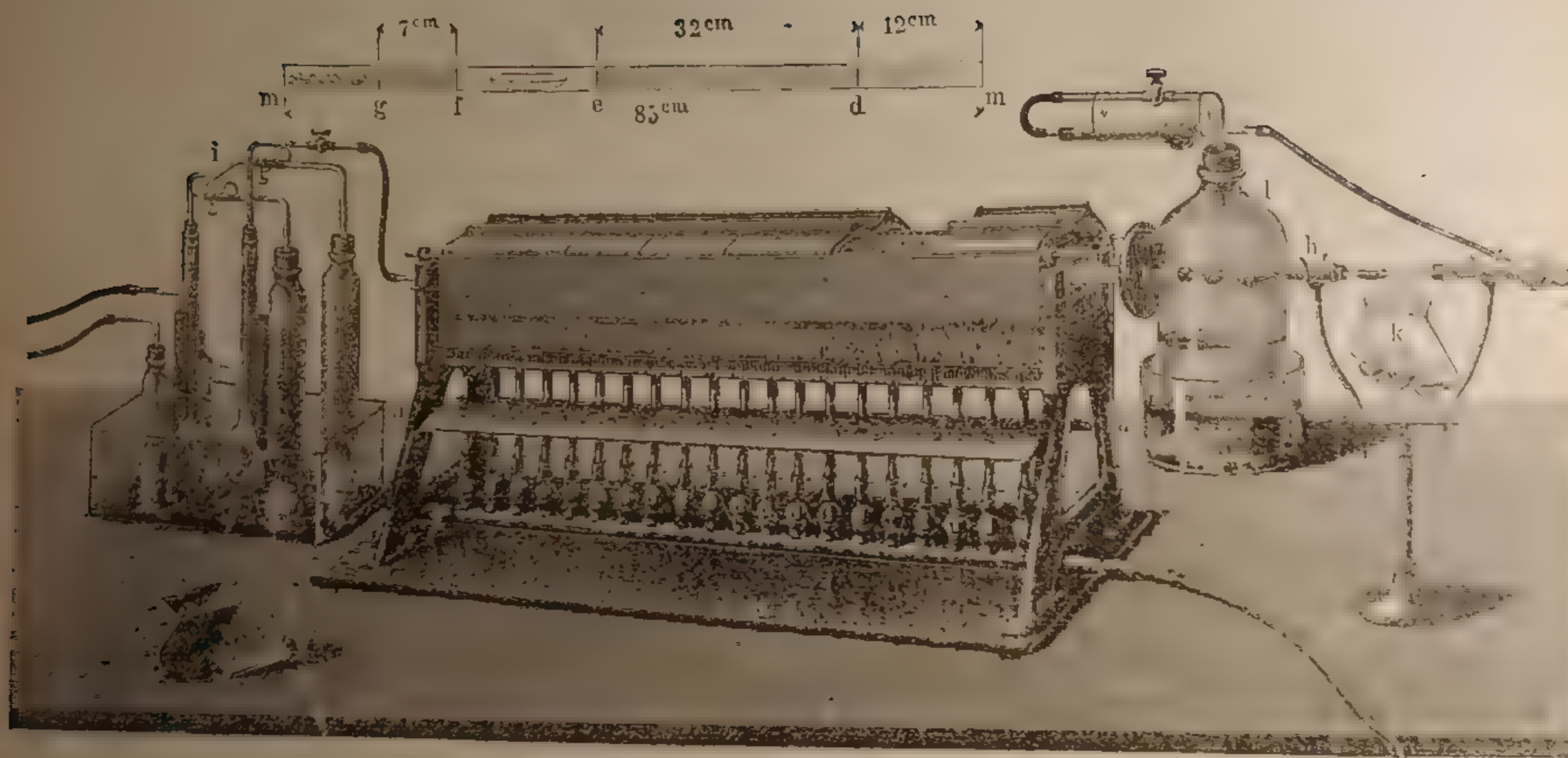



Fig. 185.

stanza da analizzare sia composta di carbonio e di idrogeno solamente, e sia liquida; in questo caso si racchiude in una bolla di vetro tirata in punta alle due estremità, si pesa, eppoi si introduce nella canna con l'ossido di rame. Pongasi che da gr. 0,200 di sostanza siasi ottenuto gr. 0,615 di CO_2 e 0,292 di H_2O: siccome

44 parti di CO_2 contengono 12 parti di C e
18 » H_2O » 2 » H

avremo:

$$44:12 = 0{,}615:x \quad \text{ed } x \text{ (peso del carbonio) è} = 0{,}168$$
$$18:\ 2 = 0{,}292:y \quad \text{ed } y \text{ (peso dell'idrogeno) è} = 0{,}032$$
$$\overline{0{,}200.}$$

Ora se gr. 0,200 di materia idrocarbonata contengono gr. 0,168 di C, e gr. 0,032 di H, la quota centesimale dei due elementi sarà:

$$0{,}168:0{,}200 = C:100; \quad \text{da cui } C = 84{,}0$$
$$0{,}032:0{,}200 = H:100; \quad \text{» » } H = 16{,}0$$
$$\overline{100{,}0.}$$

Quando la sostanza non contiene che carbonio e idrogeno, se l'analisi ha proceduto bene, la somma delle due quote centesimali dev'essere = 100: ma se invece contiene anche ossigeno, allora la somma delle due quote non arriva a 100; e la cifra che occorre aggiungere rappresenta la proporzione centesimale dell'ossigeno.

Ricerca e determinazione dell'azoto. — Le sostanze organiche che contengono azoto, scaldate fortemente in un tubo di vetro con potassa caustica, svolgono per lo più vapori, che contengono ammoniaca, che si riconosce per i fumi bianchi che si formano in presenza di una bacchetta bagnata di acido cloridrico e per il ricomparire del colore azzurro nelle carte di laccamuffa arrossate dagli acidi.

Assai più sensibile e generale è la ricerca dell'azoto eseguita nel modo seguente: In un piccolo tubo d'assaggio ben asciutto si introduce un pezzetto di sodio e si scalda fino a che questo comincia a bollire; si fa cadere allora circa 0,1 gr. di sostanza in modo che vada a contatto del sodio e si continua a scaldare fino a che si osserva reazione. Se la sostanza contiene azoto si forma del cianuro alcalino, che sciolto e mescolato con una soluzione di un sale ferroso contenente sale ferrico, dopo aggiunta di acido cloridrico in leggiero eccesso, dà luogo a un precipitato di *bleu di Prussia* ossia di ferrocianuro ferrico.

L'azoto si può determinare in diversi modi nelle sostanze organiche. Secondo uno di questi metodi, che porta il nome del suo autore, G. B. Dumas, si prepara con molta cura una canna da combustione in cui si introduce la mescolanza dell'ossido di rame e della materia azotata (gr. 0,3 a 0,4), ponendo nella parte anteriore *a* (fig. 186) della canna un rotolino di rete di rame. La canna deve essere da una parte chiusa; e da questa parte *b* si dispone prima dell'ossido di rame un poco di bicarbonato di sodio puro. Si adatta alla canna una piccola pompa P per farvi il vuoto; si riconosce che l'aria è tolta, quando il mercurio sale dal tubo *f*, lungo circa un metro e che pesca nel mercurio, fino a raggiungere quasi l'altezza della colonna barometrica. Allora si incomincia a scaldare gradatamente; a poco a poco tutto l'azoto si svolge allo stato gassoso, e si raccoglie entro una campanetta C capovolta sul mercurio, sotto la quale si fa prima pervenire il lungo tubo *f*. Alla fine, infuocando l'estremità della canna, si svolge anidride carbonica dal bicarbonato sodico, e questa spinge nella

campanella tutto l'azoto che potrebbe [illegible] A questo punto si fa assorbire [illegible] mescolata all'azoto, introducendo nella campanella un poco di [illegible] di potassa caustica. In [illegible] si misura il gas azoto, si prende la temperatura e la pressione barometrica, e si riporta il volume a 0° ed a 760 (vedi esercizi a pag. 21 e seg.) per calcolarne il peso.

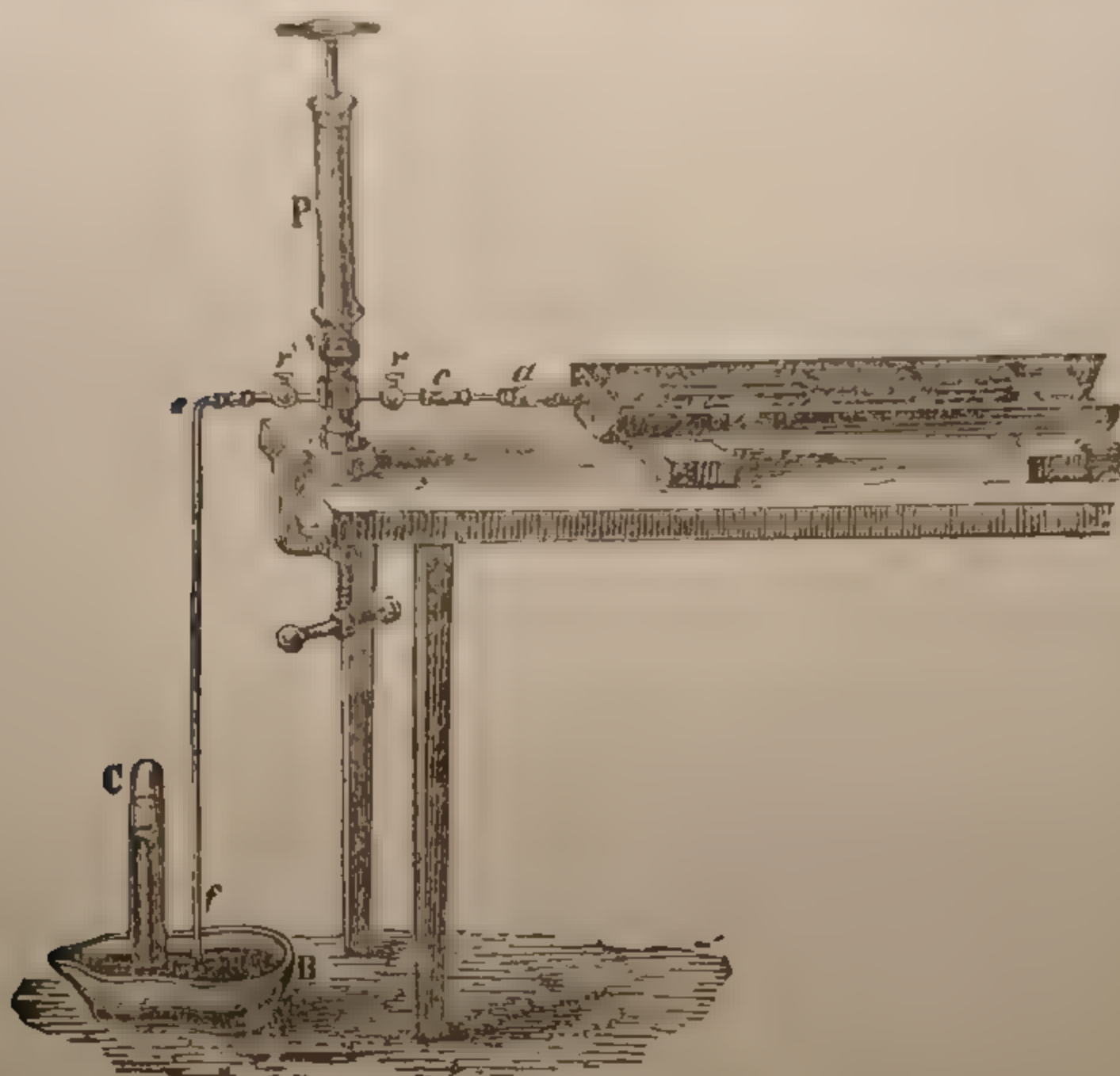



Fig. 186.

Il secondo modo di determinazione coll'azoto, ora poco usato, è più facile e più spedito, ma non così esatto nè di generale applicazione quanto quello di Dumas. Questo metodo immaginato da Will e Warentrapp consiste nello scaldare a forte calore la sostanza organica mescolata intimamente con calce sodata infuocata (preparata avanti con parte 1 di soda caustica in poca acqua e parti 2

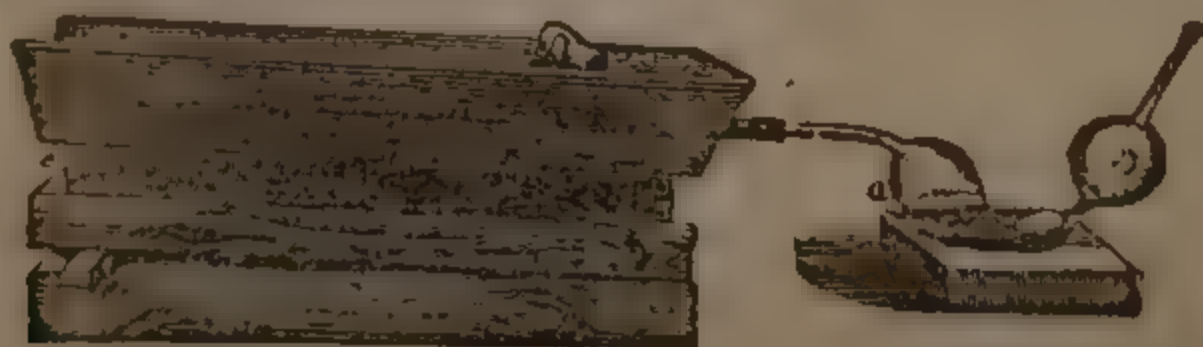



Fig. 187.

di calce viva) arroventata entro una canna da combustione. Per l'azione del calore, l'azoto della sostanza organica si unisce con l'idrogeno e forma ammoniaca, che insieme ai vapori che si svolgono esce fuori; si raccoglie tutta l'ammoniaca formata in un tubo con tre bolle, contenente acido solforico od acido cloridrico titolato. L'apparecchio è disposto come mostra la figura 187.

Se l'acido solforico è titolato si può desumere la quantità di ammoniaca formatasi, valutando quanto acido è stato saturato, per mezzo di un assaggio volumetrico (v. pag. 121); se invece si è adoperato acido cloridrico, allora si aggiunge cloruro platinico, si tira a secco a bagno maria, si riprende il residuo

con alcol, e il precipitato [illegible] di cloro[illegible] [illegible] NH_4 [illegible] si secca a 100° e si pesa. Dal pe[illegible] [illegible] formatasi; e perciò dell'azoto, che era contenuto nella sostanza [illegible].

Oggi più usato di tutti è il metodo di Kjeldahl [illegible] preferibile in ogni caso a quello del Dumas, [illegible] zione. Gr. 1-5 di sostanza si versano in un pal[illegible] della capacità di 200-300 c. c., si aggiungono [illegible] c. c. [illegible] acido solforico [illegible] centrato e circa un quarto di grammo di ossido di rame [illegible] agita lentamente, si copre il palloncino con un tubo a bolla, si colloca inclinato sopra apposito sopporto fornito di rete metallica e [illegible] si scalda, prima [illegible] moderando l'altezza della fiamma in guisa da impedire un rapido sviluppo di anidride solforosa o la formazione di molta spuma (che si evita aggiungendo un pezzetto di paraffina), e poi fortemente fino a completa scolorazione, aggiungendovi, se il liquido non si scolora facilmente, un poco di permanganato potassico in polvere, sino a che il liquido si colora in verde. A questo punto tutto l'azoto della sostanza organica è stato trasformato in solfato ammonico: si lascia raffreddare e si aggiunge, cautamente ed agitando, dell'acqua distillata fino al volume di circa 200 c.c. Quando tutto è disciolto, si versa nel pallone o nella bevuta di un apparecchio a distillazione, si lava ancora il palloncino, si mettono nel pallone o bevuta dei pezzettini di zinco, si tappa, e per mezzo di un imbuto con chiavetta, si lascia cadere una soluzione di soda esente da carbonato (densità $1{,}3 = 27\,\%_0$ di NaOH) fino a che abbia saturato l'acido libero e ne rimanga in eccedenza; e per questo sono sufficienti 10 c.c. circa per ogni 10 c.c. di acido adoperato. Si lava l'imbuto per mezzo di una piccola quantità di acqua e si aggiunge di questa, ove occorra, in quantità di avere nel pallone di distillazione da 300 a 350 c.c. di liquido. Quindi si eseguisce la distillazione dell'NH_3 nei modi ordinarî raccogliendola sull'acido solforico e dalla quantità di ammoniaca ottenuta si calcola l'azoto.

Ricerca e determinazione dello zolfo, fosforo, ecc. — Alcune sostanze organiche contengono anche piccole quantità di zolfo e di fosforo. Si ricerca per lo più lo zolfo bruciando la sostanza con sodio in un tubo da saggio e si dimostra la formazione del solfuro alcalino con acetato di piombo (precip. nero) o con *nitroprussiato sodico* (color. violetta). Il fosforo si ricerca col reattivo molibdico nella sostanza bruciata con nitro e carbonato potassico; gli alogeni con un pezzetto di ossido di rame legato ad un filo di platino. Facendo aderire all'ossido di rame un poco della sostanza ed esponendo il tutto alla fiamma, questa si colora in verde o azzurro per la presenza di alogeni. Questi elementi si determinano dopo aver bruciato la sostanza in modo conveniente (per es. in tubi chiusi alla lampada, contenenti acido nitrico e scaldati a temperatura superiore a 100°); per tal modo si trasforma tutto lo zolfo in acido solforico, il fosforo in acido fosforico. Se (come avviene di molte combinazioni artificiali di carbonio) contengono cloro o bromo o iodio, allora si scaldano fortemente con calce idrata, affatto priva di questo o di quell'alogeno, e si determina il cloruro, il bromuro o lo ioduro di calcio formatosi dopo il raffreddamento.

5. Pesi molecolari dedotti dalla densità del vapore e con metodi chimici.

5. Pesi molecolari dedotti dalla densità del vapore e con metodi chimici. — Per determinare la composizione molecolare dei composti organici valgono precisamente le stesse leggi che abbiamo spiegate per tutti i composti chimici a pag. 89 e seg. Ed a seconda della natura di questi composti, converrà servirsi dei metodi che si basano sulla conoscenza della densità del composto allo stato di vapore, del metodo crioscopico di Raoult od ebulliscopico del Beckmann, nonchè dei procedimenti chimici che si fondano sull'analisi dei composti derivati.

L'analisi elementare fa conoscere la composizione centesimale delle sostanze organiche: dividendo la quota, di ogni elemento, trovata in 100 parti della sostanza, per il peso atomico relativo a i

ognuno di essi, si trova il rapporto secondo il quale gli atomi di carbonio, di idrogeno, di ossigeno, ecc. figurano nella composizione della sostanza.

Ad esempio: l'analisi elementare dell'acido acetico fa conoscere che in 100 p. di questo acido son contenute 40 p. di carbonio, 6,6 p. di idrogeno, e 53,4 di ossigeno: dividiamo queste quote per i pesi atomici rispettivi ed avremo:

$$
\begin{array}{lrl}
C \; . \; . \; . \; . \; . & 40,0: & 12 = 3,3 \\
H \; . \; . \; . \; . \; . & 6,6: & 1 = 6,6 \\
O \; . \; . \; . \; . \; . & 53,4: & 16 = 3,3.
\end{array}
$$

Da siffatto computo emerge che il rapporto secondo il quale gli atomi dei tre elementi figurano nella composizione dell'acido acetico, è:

C	H	O
3,3	6,6	3,3

numeri che stanno fra loro nel rapporto:

$$1 \quad : \quad 2 \quad : \quad 1.$$

Quindi la formola *più semplice* per l'acido acetico sarebbe:

$$C \; H_2 \; O;$$

ma non si sa ancora se la vera formola sia questa, ovvero una formola multipla, come $C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_3$, $C_4H_8O_4$, ecc., in ciascuna delle quali esiste lo stesso rapporto fra il numero degli atomi. Per procurarsi anche questa importante cognizione, bisogna determinare prima il peso molecolare dell'acido acetico per mezzo della densità del suo vapore e procedendo con uno dei metodi noti (vedi pag. 10) si trova la sua densità riferita all'aria = 2,08. Ora, poichè, come ben sappiamo, la cifra ottenuta deve essere moltiplicata per 28,88, cioè 2 × 14,44 (pag. 96); così si ottiene 60,03; ossia 60. Ma fra le varie formole *possibili* per l'acido acetico una sola soddisfa a questa ultima condizione, di avere cioè il peso molecolare = 60, ed è la formola $C_2H_4O_2(24 + 4 + 32 = 60)$; mentre alle altre formole corrispondono pesi molecolari:

$$CH_2O = (12 + 2 + 16) = 30$$
$$C_3H_6O_3 = (36 + 6 + 48) = 90 \text{ ecc.}$$

Per conseguenza la formola dell'acido acetico è $= C_2H_4O_2$.

Molto vantaggiose si presentano per la determinazione del peso molecolare di quelle sostanze organiche (e sono la maggior parte) che in soluzione non sono *ionizzate*, le *ricerche crioscopiche* fondate (vedasi § 60 a pag. 104) sui metodi osmotici. Basta, infatti, avere piccola quantità di sostanza pura per poterne stabilire con molta speditezza e sufficiente precisione il peso molecolare.

Pesi molecolari degli acidi e degli alcaloidi, dedotti dall'analisi dei loro sali. — Le combinazioni organiche non sono tutte volatili come l'acido acetico,

anzi di molte non si può direttamente determinare il peso molecolare [illegible] sottoposte al calore si scompongono prima di passare allo stato di vapore. Per questo motivo bisogna ricorrere ai vari espedienti, quando si voglia conoscere il peso della loro molecola; espedienti che variano a seconda delle proprietà delle sostanze organiche. Se si ha da fare con una sostanza che si comporta come un acido vero e proprio, non si può neppure applicare il metodo crioscopico che, come dicemmo (pag. 108) non vale per acidi forti, basi energiche e sali. Però se l'acido è capace di formare sali ben definiti, si fa l'analisi rigorosa del sale di argento, oppure di bario, e dai risultati dell'analisi si risale agevolmente al peso molecolare, quando sia conosciuta la basicità dell'acido organico con cui si esperimenta, come dicemmo per l'acido clorico a pag. 101.

Si supponga di dovere stabilire il peso molecolare dell'acido butirrico, e che non si abbia modo di trovare la densità del suo vapore. Si prepari il butirrato di argento, si dissecchi perfettamente e si sottoponga all'analisi, bruciando il sale stesso in un crogiuolo di porcellana, in cui, dopo l'arroventamento non rimane che l'argento. Troveremo così che in 100 parti di butirrato argentico, son contenute parti 55,3 di argento.

Ora, siccome l'acido butirrico è monobasico, nella molecola del butirrato argentico non può essere contenuto che un solo atomo di argento, che pesa 108: quindi il peso della molecola di questo sale deve essere dato dalla seguente proporzione:

$$100 : 55{,}3 = x : 108,$$

da cui si ricava $x = 195$ (peso molecolare del butirrato di argento).

Ma nella molecola dell'acido butirrico per la formazione del sale di argento viene sostituito 1 atomo di argento da 1 atomo di idrogeno; quindi sottraendo dal peso molecolare del butirrato argentico (195) il peso di un atomo d'argento (108) ed aggiungendo 1 (peso atomico dell'H), si avrà il peso molecolare dell'acido. Infatti:

$$195 - 108 + 1 = 88.$$

D'altra parte l'analisi elementare ci insegna che 100 parti di acido butirrico si compongono di:

$$\begin{aligned} C &= 54{,}5 \\ H &= 9{,}1 \\ O &= 36{,}4. \end{aligned}$$

Si calcoli ora la composizione di 88 parti, ossia di un peso molecolare dell'acido butirrico: si divida poi la quota di tre elementi per i pesi atomici rispettivi e si troverà:

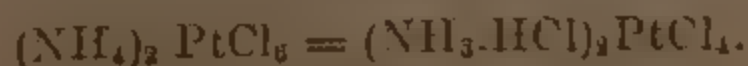
$$\begin{aligned} C &= 48 : 12 = 4 \text{ atomi di } C \\ H &= 8 : 1 = 8 \quad \text{»} \quad H \\ O &= 32 : 16 = 2 \quad \text{»} \quad O \\ &\ 88. \end{aligned}$$

In conclusione la formola molecolare dell'acido butirrico è $= C_4H_8O_2$.

Anche il peso molecolare degli alcaloidi si può assai facilmente desumere all'analisi dei loro sali: basta conoscere quanto acido cloridrico, o altro acido ben conosciuto, è combinato nell'uno o nell'altro dei sali. Ordinariamente si fa unire l'alcaloide con acido cloridrico, e poi si precipita il sale con cloruro platinico, il quale dà origine ad un cloroplatinato [1] dell'alcaloide, che essendo quasi insolubile e cristallizzabile, facilmente si può ottenere purissimo.

---

[1] Per comprendere questa affermazione, anticiperemo la nozione che gli alcaloidi formano cogli acidi e col cloruro di platino combinazioni dello stesso tipo dell'ammoniaca. Sappiamo infatti che una molecola di NH_3 combinasi integralmente con una di HCl per formare NH_4Cl e che nel cloroplatinato ammonico sono contenute due molecole di NH_3, 2 di HCl ed una di $PtCl_4$.

$$(NH_4)_2PtCl_6 = (NH_3.HCl)_2PtCl_4.$$

Prendiamo ad esempio la caffeina, la quale produce una combinazione col cloruro platinico, che può essere rappresentata con la formola seguente, nella quale Caf. rappresenta l'alcaloide, di cui noi vogliamo conoscere il peso molecolare:

$$(Caf.\ HCl)_2PtCl_4.$$

La determinazione diretta dell'acido cloridrico, non essendo nel caso presente cosa gran fatto agevole, si valuta indirettamente e con sufficiente esattezza il peso del platino che resta dopo aver calcinato la doppia combinazione platinica (gr. 1,0) del composto platinico della caffeina contiene grammi 0,2465 di platino metallico: ossia 100 parti di questo composto contengono 24,65 di platino. Ora il peso della doppia combinazione platinica, in cui è contenuto un atomo di platino, è dato dalla seguente proporzione:

$$\underset{24,65}{Pt} : \underset{100}{\underbrace{(Caf.\,HCl)_2\,PtCl_4}} :: \underset{197,4}{\underbrace{\text{1 atomo di platino}}} : x; \quad \text{da cui si ricava } x = 800,81.$$

Sostituendo nella formola suddetta i valori noti si ha:

$$2Caf + 2HCl + PtCl_4 = 800,8$$
$$2x + 73,0 + 339,4 = 800,8$$

e risolvendo l'equazione risulta: $x = 194,2$, cioè a dire il peso molecolare della caffeina è con sufficiente approssimazione $= 194$.

L'analisi elementare della caffeina conduce alla seguente composizione centesimale, dalla quale col solito metodo usato per l'acido butirrico si desume la forma molecolare:

	Comp. centesimale		In 194 p. di caffeina		
C =	49,5	. . . . . .	96,1 : 12 =	8	atomi di C
H =	5,2	. . . . . .	10,1 : 1 =	10	» H
N =	28,8	. . . . . .	56,2 : 14 =	4	» N
O =	16,5	. . . . . .	31,6 : 16 =	2	» O
	100,0		194,0		

ossia $C_8H_{10}N_4O_2$ è la formola che rappresenta la molecola della caffeina.

Se la sostanza non è nè acida nè basica, si cerca di combinarla con qualche composto ben conosciuto, e si procede come se la combinazione fosse un sale. Lo zucchero di uva forma con la calce un composto che si considera come un saccarato — $CaO.C_6H_{12}O_6$; e si prende, insino a prova contraria, come peso molecolare dello zucchero la quantità di questo, unita con una molecola di ossido calcico ($CaO = 56$).

Se infine, in qualche caso neppure quest'ultimo espediente basta, allora il peso molecolare si può desumere dalla somma delle molecole dei composti ben definiti che si possono ottenere dalla sostanza in esame, sottoponendola ad accurati metodi analitici. L'acido ossalico ad esempio, scaldato con H_2SO_4 (v. pag. 209), si scinde in una molecola di CO_2, in una mol. di CO e in 1 mol. di H_2O: se si sommano i pesi delle molecole dei 3 composti nei quali si scinde si ha:

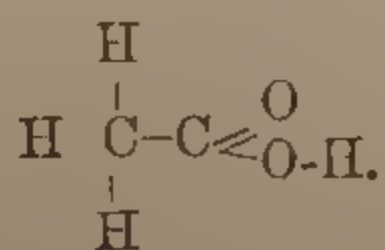
$$CO_2 = 44$$
$$CO = 28$$
$$H_2O = 18$$
$$90.$$

Il peso molecolare dell'acido ossalico, quale risulta anche dall'analisi dei suoi sali, è infatti $= 90$.

6. **Importanza delle formole di struttura.** — Le formole empiriche dànno conto della composizione chimica della molecola dei com-

posti, ma non della *costituzione chimica*, o della struttura molecolare che dipende certamente dal modo con cui gli atomi compresi in una molecola si trovano disposti gli uni rispetto agli altri (v. pag. 112).

In verità per conoscere appieno l'intima ed effettiva costituzione molecolare dei composti chimici, non abbiamo alcun mezzo diretto, ma tenendo conto del modo col quale le sostanze si comportano nelle reazioni chimiche, e dei derivati ai quali danno origine quando si compongono, o quando contraggono nuove combinazioni, si riesce a distinguere che certi elementi della molecola sono aggruppati tra loro e sono legati più intimamente con altri. Per esempio, vedremo che dei 4 atomi di idrogeno contenuti nella molecola dell'acido acetico, uno solo può essere sostituito dai metalli. Vedremo pure che il cloro può spostare questo stesso atomo di idrogeno quando si tratti l'acido acetico col cloruro di fosforo; ma noi sappiamo che il cloro del cloruro di fosforo sostituisce di regola un ossidrile, quindi chiaro emerge, che l'atomo d'idrogeno dell'acido acetico sostituibile dai metalli, fa parte di un gruppo ossidrilico, mentre gli altri tre atomi di H fanno parte di un altro gruppo. Di più vedremo che, quando il residuo dell'acido carbonico $=$ CO.OH sostituisce un atomo di H nel metano, si forma $CH_3.CO.OH$, ossia si forma l'acido acetico: quindi da questi fatti si apprende che nell'acido acetico gli elementi C_2, H_4, O_2, sono riuniti in due gruppi principali CH_3 e CO_2H il secondo dei quali si può suddividere in CO + OH. Inoltre tenendo conto della tetravalenza del carbonio si ottiene la formola: $CH_3.CO.OH$ ovvero:

```
      H
      |     O
H  C–C<
      |     O-H.
      H
```

Con lo studio delle combinazioni del carbonio si giunge ad assegnare a ciascuna di esse una formola simile a quella con la quale ora si è rappresentato l'acido acetico, la quale è detta formola *di struttura*. Ma non c'è da credere, come già avvertimmo fino da principio (pag. 113) di potere con esse esprimere la effettiva costituzione delle molecole; esse rappresentano solamente il modo col quale le sostanze si comportano nelle reazioni chimiche; e quindi, a seconda delle proprietà e del modo di comportarsi nei diversi casi, ad una medesima sostanza si può dare più di una formola di struttura. Dobbiamo però preferire fra tutte le formole di struttura possibili, quella che meglio rende ragione del maggior numero di proprietà, e che è più consona al contegno generale della sostanza a cui si riferisce.

Adunque, benchè le formole così dette di struttura non rispondano appieno al nome un poco pomposo che hanno ricevuto, pure esse rendono segnalati servigi agli studi chimici; se non fosse altro; perchè possono rendere conto dell'*isomeria* delle combinazioni chimiche, e per questo motivo è meglio dirle formole razionali.

7. **Isomeria.** — Abbiamo visto che gli elementi chimici possono talora avere diversi stati allotropici, ed abbiamo spiegato la esistenza di questi, coll'ammettere le loro molecole formate dagli stessi atomi, ma in numero o disposizione differente. Un fatto simile può accadere per la molecola dei composti e allora dicesi *isomeria*.

Si dicono isomeri i composti che hanno la stessa composizione centesimale, ma presentano proprietà differenti e sono capaci di mutamenti chimici diversi. Le sostanze isomere si possono dividere in due grandi categorie: in una si comprendono quelle che hanno la stessa grandezza molecolare; nell'altra quelle che l'hanno differente. Le prime si dicono semplicemente ***isomere***, e le seconde ***polimere.***

Esempio di composti isomeri si ha nell'acido acetico e nel formiato metilico, che hanno la stessa formola empirica ma diversa formola razionale.

Difatti:

	Form. empirica	Form. razionale	Peso molecolare
Acido acetico	$= C_2H_4O_2$	$CH_3.CO.OH$	60
Formiato metilico	$= C_2H_4O_2$	$H.CO.O.CH_3$	60.

Esempio di sostanze polimere si ha nei composti qui appresso rappresentati:

		Peso molecolare
Aldeide formica	$= CH_2O =$	30
Acido acetico	$= C_2H_4O_2 =$	60
» lattico	$= C_3H_6O_3 =$	90
Glucosio	$= C_6H_{12}O_6 =$	180.

Ben si comprende che anche le sostanze polimere hanno identica composizione centesimale, ma sono rappresentate da formole empiriche diverse, perchè hanno molecole tra loro diversamente pesanti; contengono cioè, nelle loro molecole gli elementi costituenti in quantità differenti, ma sempre nel medesimo rapporto tra di loro.

Si noti infine, che l'acido lattico, che è un polimero dell'acido acetico offre esso stesso, come vedremo a suo luogo, almeno due casi particolari di isomeria, ed il glucosio un numero molto maggiore.

Esercizi e problemi. — *Quesiti da risolvere.* — *a*) Dalla combustione di gr. 0,342 di zucchero di canna, puro e disseccato a 100° si è ottenuto gr. 0,528 di CO_2 e gr. 0,198 di H_2O; qual'è la composizione centesimale dello zucchero di canna?

b) L'analisi elementare dell'acido propionico ha dato i seguenti risultati:

$$\left.\begin{array}{l} C = 48{,}7 \\ H = \ \ 8{,}1 \\ O = 43{,}2 \end{array}\right\} 100.$$

Inoltre da gr. 0,362 di propinato d'argento si è ottenuto gr. 0,216 d'argento metallico. Si stabilisca su questi dati la formola dell'acido propionico, il quale è monobasico.

c) Si vuol conoscere la formola dell'acido ossalico [illegible]; se ne fa l'analisi elementare e si trova che contiene 26,7 % di C e 2,2 % di H. Da 100 p. di ossalato di argento si è avuto per calcinazione 71,2 di argento metallico. Si trovino le formole dell'ossalato d'argento e dell'acido ossalico.

d) L'anilina si compone di carbonio, idrogeno e azoto; gr. 0,200 di questa sostanza sottoposta alla combustione hanno dato gr. 2,838 di CO_2 e 0,695 di H_2O; in un'altra operazione da gr. 0,101 di anilina si è ottenuto col metodo di Dumas gr. 0,015 di gas azoto.

Si calcoli la composizione elementare dell'anilina e se ne deduca la formola tenendo conto che nella molecola dell'anilina è contenuto un solo atomo di azoto.

e) La composizione centesimale della *piperidina* è $\begin{cases} C = 70,6 \\ H = 12,9 \\ N = 16,5 \end{cases}$; la combinazione doppia ottenuta col cloruro di platino ha dato 33,68 % di platino: si deduca la formola molecolare della piperidina che è base monoacida.

f) Si calcoli quanto platino contengono 100 p. del doppio sale platinico della *dimetilammina*, che ha per formola:

$$[(CH_3)_2.NH.HCl]_2.PtCl_4 .$$

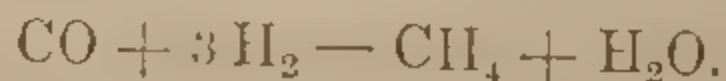
g) Quanta anidride carbonica e quanta acqua si otterranno nella analisi elementare (combustione) di gr. 0,187 di zucchero di canna se la sua formola è $C_{12}H_{22}O_{11}$?

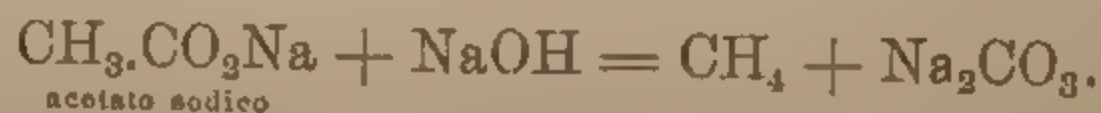
h) Quale sarà il punto di congelazione di una soluzione acquosa al 25 % di zucchero di canna, sapendo che il suo peso molecolare è = 342 ed ubbidisce perfettamente alla legge relativa alla pressione osmotica, non essendo sostanza salina? (Vedi a pag. 104).

i) Una soluzione di glucosio al 3 % congela a temperatura 0°,31 più bassa dell'acqua distillata; quale è il suo peso molecolare? La temperatura di ebullizione di questa soluzione di quanto dovrà essere più elevata del punto di ebullizione dell'acqua perchè il peso molecolare trovato risulti confermato?

II. — I composti della serie grassa (o alifatica)

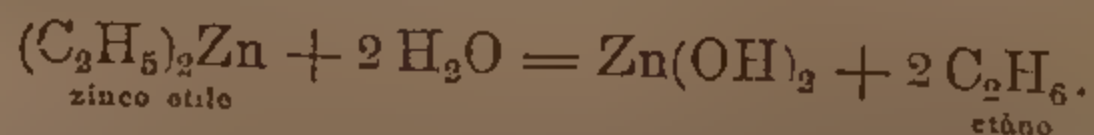
8. **Idrocarburi.** - ***Metàno*** $= CH_4$. — Il metàno, gas delle paludi o delle miniere, si svolge appunto dalle acque dei pantani, e si trova nell'aria delle miniere. Oltre ai modi di preparazione indicati a pag. 219, aggiungeremo che si ottiene anche facendo passare a 200°-250° dell'idrogeno e dell'ossido di carbonio sul nichelio finamente suddiviso, che agisce da catalizzatore (Sabatier e Senderens):

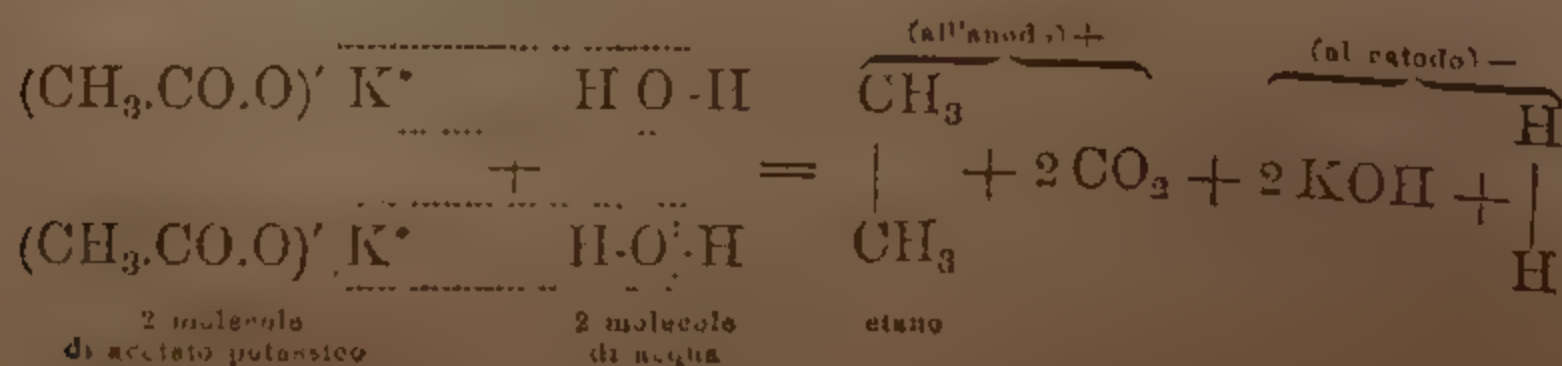
$$CO + 3\,H_2 = CH_4 + H_2O.$$

Ordinariamente si ottiene distillando a secco acetato sodico con soda caustica, o meglio con calce sodata:

$$\underset{\text{acetato sodico}}{CH_3.CO_2Na} + NaOH = CH_4 + Na_2CO_3.$$

È un gas senza colore, che si liquefà a 55 atmosfere di pressione a — 82° ed a — 164° alla pressione ordinaria; solidifica a — 184°. La sua densità è $= 0{,}554$ (aria $= 1$); nell'acqua è quasi insolubile, mentre nell'alcol si scioglie un poco. Brucia con fiamma bluastra; misto con cloro ed ossigeno detona per l'azione della luce solare, e produce anidride carbonica e acido cloridrico, ma secondo le proporzioni del cloro e dell'ossigeno si possono formare anche altri prodotti. Col fluoro reagisce anche a — 187° con esplosione.

Etàno o dimetile $= C_2H_6$. — Gas scolorito e senza odore, se puro: insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcol.

Svolgesi allo stato gassoso dalle sorgenti del petrolio e si trova disciolto nel petrolio stesso. Artificialmente si ottiene scaldando a 150°, sotto discreta pressione, zinco, joduro etilico e alcol oppure facendo agire l'acqua sullo zinco etile:

$$\underset{\text{zinco etile}}{(C_2H_5)_2Zn} + 2\,H_2O = Zn(OH)_2 + 2\,\underset{\text{etàno}}{C_2H_6}.$$

Si produce ancora facendo l'elettrolisi di una soluzione concentrata di acetato potassico (Kolbe, 1848): al polo negativo va il potassio (*catione*), che reagendo con l'acqua forma idrato potassico e svolge idrogeno: al polo positivo il radicale dell'acido acetico (*anione*) $CH_3CO.O$, che scindesi in $— CH_3$ e CO_2:

$$\underset{\text{2 molecole di acetato potassico}}{\begin{matrix}(CH_3.CO.O)'\,K^{\bullet} \\ (CH_3.CO.O)'\,K^{\bullet}\end{matrix}} + \underset{\text{2 molecole di acqua}}{\begin{matrix}H\,O\text{-}H \\ H\text{-}O\text{-}H\end{matrix}} = \overbrace{\underset{\text{etano}}{\begin{matrix}CH_3 \\ | \\ CH_3\end{matrix}} + 2\,CO_2}^{\text{(all'anodo) +}} + \overbrace{2\,KOH + \begin{matrix}H \\ | \\ H\end{matrix}}^{\text{(al catodo) —}}$$

Il suo peso specifico è = 1,037 (aria = 1). Brucia con fiamma azzurrognola poco luminosa; si liquefà a 34° con 50,2 atmosfere di pressione, ed a — 84° a pressione ordinaria; a — 172° diviene solido.

Propàno - C_3H_8. È gas che si liquefà a — 45°; l'alcool ne scioglie 6 volumi. Trovasi in piccola quantità nella parte più volatile del petrolio americano.

9. **Valenza e collegamento degli atomi del carbonio.** - L'atomo del carbonio è tetravalente e bastano a provarlo i composti CH_4, CCl_4, C_2H_6 e tanti altri, che sono ***saturi***; ossia contengono nella loro molecola tanti atomi di un elemento mono- o polivalente, da soddisfare del tutto le quattro valenze dell'atomo del carbonio. Nella molecola dei ***composti saturi*** non può più entrare alcun atomo d'idrogeno, nè di alcun altro elemento. Se, pertanto, dalla molecola di un idrocarburo saturo come CH_4 si toglie 1 atomo di H, si ha un residuo (o radicale) monovalente — $(CH_3)^I$ detto *metile*, se si tolgono 2 atomi di H resta il radicale $(CH_2)^{II}$ bivalente detto *metilene*; se se ne tolgono 3, si ha il radicale $(CH)^{III}$ trivalente; e ciò perchè rimangono libere altrettante unità di combinazione (o valenze) del carbonio. Hanno specialmente importanza i radicali che si ottengono dagli idrocarburi saturi, togliendo loro un atomo di idrogeno; essi si chiamano *radicali alchilici* o ***alchili*** e si denominano dall'idrocarburo da cui provengono colla desidenza *ile*; così CH_3 = *metile*; C_2H_5 = *etile*; C_3H_7 = *propile*, ecc.

Un resto monovalente si comporta come 1 atomo monovalente; e può unirsi con un altro resto identico, oppure anche un altro resto differente, purchè di ugual valenza. Così per la riunione di 2 residui contenenti ciascuno un solo atomo di carbonio, si ha una molecola con 2 atomi legati tra loro con un legame più o meno intimo, secondo che i radicali sono mono-, bi-, o trivalenti. Quando CH_3 si unisce con CH_3 si forma il *dimetile* = C_2H_6, che abbiamo or ora chiamato etàno, in cui 2 atomi di carbonio sono legati tra loro per una sola valenza; cioè:

$$\begin{array}{c} H \diagdown \quad \diagup H \\ H - C \quad C - H \\ H \diagup \quad \diagdown H \end{array}$$

Quando invece CH_2 unisce si con CH_2 si produce etilene C_2H_4, in cui i 2 atomi di carbonio sono collegati per un doppio legame, cioè per due valenze:

$$\begin{array}{c} H \\ H \end{array} > C = C < \begin{array}{c} H \\ H. \end{array}$$

Nell'acetilene (C_2H_2) abbiamo esempio di due atomi di carbonio leganti fra loro per tre valenze:

H-C C-H.

L'etilene e l'acetilene sono esempi di ***idrocarburi non saturi***, cioè che possono ricevere nella loro molecola altri atomi di idrogeno o di altri elementi monovalenti (ad es.: cloro). Sappiamo infatti (vedi

pag. 222) che l'etilene *addizionando* due atomi di cloro forma il *bicloruro di etilene* ($C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$); del pari con idrogeno nascente addiziona due atomi di idrogeno e forma etano. L'acetilene può addizionare due o quattro atomi di idrogeno o cloro:

$$\underset{\text{acetilene}}{C_2H_2} + 2\,H = \underset{\text{etilene}}{C_2H_4} \qquad \text{ed anche} \qquad \underset{\text{acetilene}}{C_2H_2} + 4\,H = \underset{\text{etano}}{C_2H_6}.$$

Questi infatti, come si vede, sono in accordo colla ipotesi da noi fatta sulla costituzione della molecola dei composti non saturi, che cioè gli atomi di carbonio siano legati fra loro per un doppio o triplo legame a seconda che possono addizionare due o quattro atomi di idrogeno o di cloro, ciò che può così rappresentarsi:

$$\underset{\text{acetilene}}{H-C\equiv C-H} + 2\,H = \underset{\text{etilene}}{{}^{H}_{H}\!>C=C<\!{}^{H}_{H}}; \quad \underset{\text{acetilene}}{H-C\equiv C-H} + 4\,H = \underset{\text{etano}}{{}^{H}_{H}{}_{H}\!>C-C<\!{}^{H}_{H}{}_{H}}$$

Gli atomi del carbonio si possono collegare tra loro in vario modo: si legano in *catena dritta*, o aperta come nello schema seguente:

```
      |   |   |   |
    —C—  C—  C—  C—
      |   |   |   |
```

nella quale catena gli atomi estremi hanno libere tre valenze, mentre gli altri mediani ne hanno libere solamente due.

Nel collegamento in catena dritta, 1 atomo mediano di carbonio (secondario) è unito con altri 2 atomi di carbonio estremi, come è stato poco sopra indicato; in altri composti un medesimo atomo di carbonio si può collegare direttamente con altri 3 atomi di carbonio ed allora il collegamento è *terziario*; infine il collegamento può essere anche *quaternario* ed in tali casi la catena dicesi *arborescente* o *ramificata*. I due schemi seguenti mostrano il collegamento terziario e quaternario.

```
        |                     |
       -C-                   -C-
    |   |   |             |   |   |
   -C—  C—  C-           -C—  C—  C-
    |   |   |             |   |   |
                             -C-
                              |
```

Gli atomi di carbonio si possono collegare fra loro anche in catena chiusa, come vedesi indicato negli esempi:

```
                                  V                 |
                                  C                 C
 =C—C=        —C=C—          >C/    \C<        -C//   \C-
  |  |                                                 ||
 =C—C=        —C=C—          >C\    /C<        -C\\   /C-
                                  C                 C
                                  Λ                 |
```

Per conseguenza dobbiamo dedurre che lo studio della *struttura chimica* dei composti del carbonio ha per base fondamentale le tre seguenti massime:

a) Gli atomi del carbonio sono sempre tetravalenti:

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}- \quad \text{oppure:} \quad C\begin{cases}-\\-\\-\\-\end{cases} \quad \text{ovvero:} \quad >C<$$

b) le quattro valenze del carbonio sono perfettamente uguali tra loro;

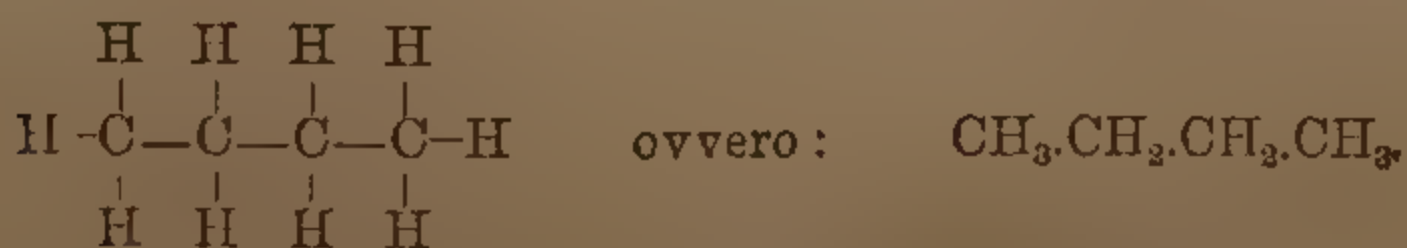
c) gli atomi del carbonio si possono legare tra loro e formare catene dritte (aperte), arborescenti, o chiuse, saturando un atomo una o più valenza dell'altro.

Si noti che le rappresentazioni grafiche della struttura dei composti del carbonio date finora si riferiscono alla loro rappresentazione *su un piano*. Parleremo in seguito della loro probabile disposizione nello spazio.

10. **Altre paraffine.** — Procedendo per sintesi graduale e collegando successivamente come nell'etàno e nel propàno altri atomi di carbonio al carburo fondamentale CH_4, si ottiene, oltre l'etàno ed il propàno, una *serie omologa* di idrocarburi, nei quali gli atomi del carbonio sono tenuti insieme per un legame semplice; ossia per una sola unità di combinazione e ciascuno di essi differisce dal precedente per avere in più un gruppo CH_2. Questi idrocarburi sono rappresentati dalla formola generale C_nH_{2n+2} e sono combinazioni sature, cioè contengono la massima quantità possibile d'idrogeno. Si chiamano *paraffine normali*, e si trovano belle e formate nel petrolio, e nella parte più volatile del catrame del gas illuminante. Si preparano con la distillazione frazionata del petrolio trattato con acido solforico, il quale trattiene altri idrocarburi, che conosceremo più tardi. Il prodotto della distillazione si tratta poi con acido nitrico fumante, e in fine con soda caustica e sodio metallico.

Sono dette paraffine[1] normali, perchè sono formate come lo dimostrano le loro formole di struttura, per il collegamento semplice degli atomi del carbonio in catene dritte, o come anche dicesi, per concatenazione *binaria*. Il butàno, per esempio, è rappresentato dalla formola:

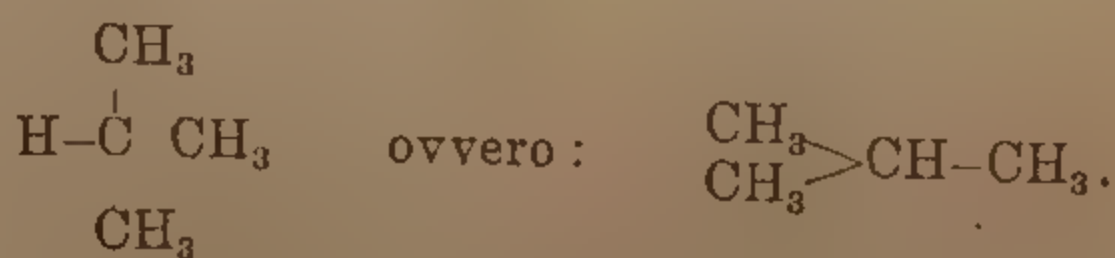
$$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H \quad \text{ovvero:} \quad CH_3.CH_2.CH_2.CH_3.$$

---

[1] Paraffine da *parum affinitatis*, perchè presentano poca tendenza a combinarsi con altre sostanze.

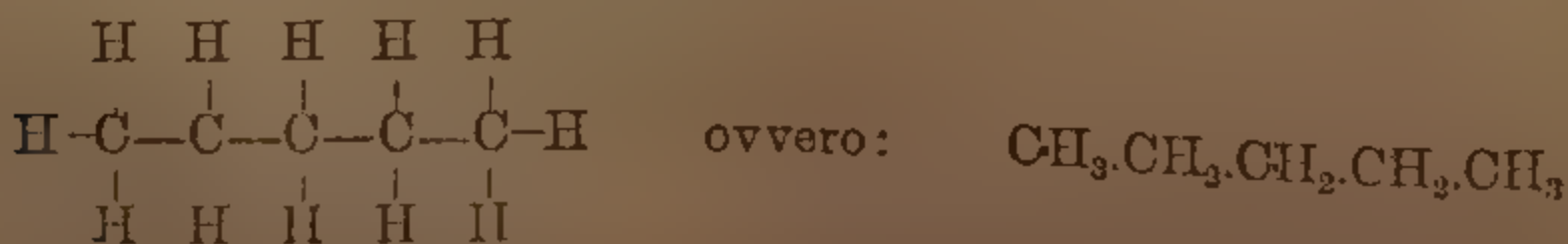
Ecco un quadro sinottico delle più importanti proprietà delle principali paraffine:

Paraffine normali di C_nH_{2n+2}		Punto di fusione	Punto di ebullizione a 760 m.m.	Peso specifico allo stato liquido
Metàno	$= CH_4$	— 186°	— 164°	0,415 a — 164°
Etano	$= C_2H_6$	— 172°	— 84° a 750m m	0,446 » 0°
Propàno.	$= C_3H_8$	—	— 45°	0,536 » »
Butano	$= C_4H_{10}$	—	+ 1°	0,600 » »
Pentàno.	$= C_5H_{12}$	—	38°	0,627 » 14°
Esàno	$= C_6H_{14}$	—	71°	0,658 » 20°
Ettàno	$= C_7H_{16}$	—	98°	0,683 » »
Ottàno	$= C_8H_{18}$	—	125°	0,702 » »
Nonàno.	$= C_9H_{20}$	— 51°	150°	0,728 » »
Decàno	$= C_{10}H_{22}$	— 32°	173°	0,746 » »
Undecàno	$= C_{11}H_{24}$	— 26°,5	195°	0,758 P. fus.
Dodecàno	$= C_{12}H_{26}$	— 12°	214°	0,768 » »
Tridecàno	$= C_{13}H_{28}$	— 6°,2	234°	0,775 » »
Tetradecàno	$= C_{14}H_{30}$	+ 5°	252°	0,775 » »
Pentadecàno	$= C_{15}H_{32}$	+ 10°	270°,5	0,775 » »
Esadecàno	$= C_{16}H_{34}$	+ 18°	287°,5	0,776 » »
. . . .	. . .	. . .	. . . . . .	. . . . . .
Pentatriacontàno . .	$= C_{35}H_{72}$	+ 75°	331° (a 15m m)	0,781 » »
Dimiricile (o esacontano)	$= C_{60}H_{122}$	+ 102°		

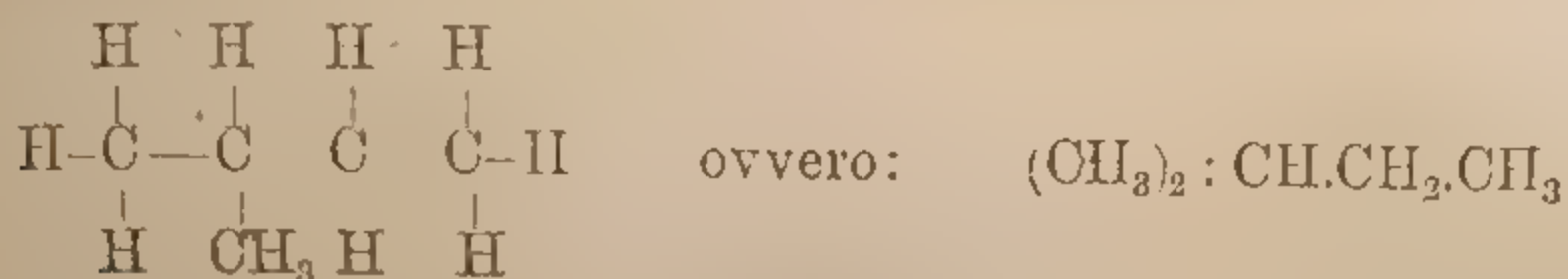
11. Isomeria delle paraffine. — Si conósce per tanto, un'altra sostanza che ha la stessa composizione e la stessa grandezza molecolare del butàno, cioè a dire, si conosce un isomero del butàno il quale ha struttura molecolare diversa dal butàno normale. Esso risulta da 4 atomi di carbonio uniti insieme per collegamento terziario espresso dallo schema seguente:

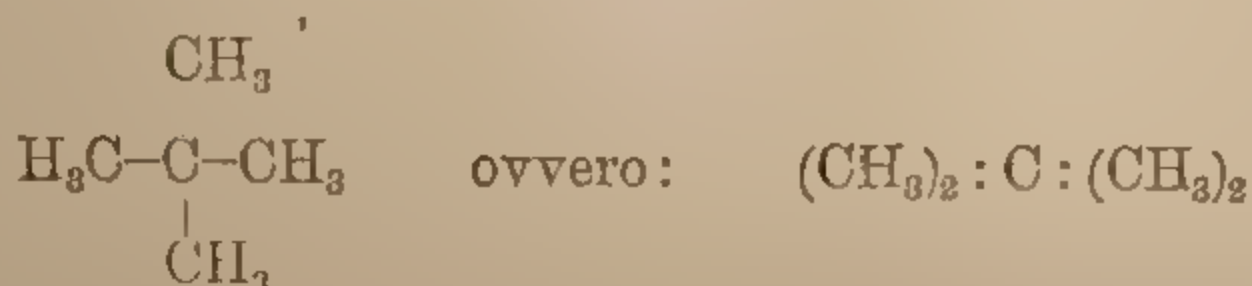
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H{-}C\;\;CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} \qquad \text{ovvero:} \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}{>}CH{-}CH_3.$$

Il butàno normale è liquido che bolle a 1°; il suo isomero, che è stato detto anche isobutàno, è invece il *metilpropàno*, perchè ha catena arborescente e si forma quando alla catena dritta del propàno si innesta la catena laterale CH_3. Dicesi anche trimetilmetàno perchè può considerarsi derivato dalla sostituzione di tre metili (CH_3) a tre atomi d'idrogeno del metàno. È gas che si liquefà a — 17°.

Del pentàno normale $= C_5H_{12}$

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & H & & H & & H & & H & & H \\ & & | & & | & & | & & | & & | \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - H \\ & & | & & | & & | & & | & & | \\ & & H & & H & & H & & H & & H \end{array} \qquad \text{ovvero:} \qquad CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$$

liquido che bolle a + 38°, si conoscono due isomeri necessariamente

con catena arborescente; ma il 1° è il *metilbutàno* o dimetil-etilmetàno (terziario):

$$\begin{array}{cccc} H & H & H & H \\ | & | & | & | \\ H\!-\!C\!- & C & C & C\!-\!H \\ | & | & & | \\ H & CH_3 & H & H \end{array} \quad \text{ovvero:} \quad (CH_3)_2:CH.CH_2.CH_3$$

che bolle a + 30°: il 2° è il *dimentilpropàno* o tetrametilmetàno (quaternario)

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ H_3C\!-\!C\!-\!CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \text{ovvero:} \quad (CH_3)_2:C:(CH_3)_2$$

che bolle a + 10°.

A misura che cresce il numero degli atomi di carbonio nelle paraffine, crescono in casi possibili di isomeria; così dell'esàno sono possibili 5 isomeri, dell'etàno 9 isomeri, ecc.

Nel congresso di Ginevra (1892) fu stabilito che gli idrocarburi a catena arborescente si debbano considerare come derivati degli idrocarburi normali ed il loro nome si riferisca alla catena normale più lunga, che può stabilirsi nella loro formola, aggiungendovi la designazione della catena laterale, indicando con un numero la posizione di tale attacco quando ciò si rende necessario. Quindi secondo questa convenzione sono da abbandonarsi i nomi di isobutàno, isopentàno e simili, i quali, ciò non ostante, sono ancora usati da molti chimici.

Ritornando alla distillazione frazionata del petrolio, dobbiamo aggiungere che fra 0° e 130° distillano, oltre gli idrocarburi della serie delle paraffine normali, compresi tra il butàno e l'ottàno, anche i loro isomeri, cioè:

metilpropàno (o isobutàno)	che	bolle a	— 17°
metilbutàno (o isopentàno)	»	»	+ 30°
metilpentàno (o isoesàno)	»	»	61°
metilesàno (o isoettàno)	»	»	91°
metilettàno (o isottàno)	»	»	118°.

Come è facile osservare questi idrocarburi hanno il loro punto di ebullizione più basso dei corrispondenti composti normali, *ed in generale fra i diversi composti isomeri il punto di ebullizione è tanto più basso quanto più la catena degli atomi di carbonio è ramificata.*

Così dei tre pentàni.

il pentàno normale	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	bolle a	+ 38°
il metilbutàno	$(CH_3)_2:CH.CH_2.CH_3$	»	+ 30°
il dimetilpropàno	$(CH_3)_2:C:(CH_3)_2$	»	+ 10°.

12. Idrocarburi naturali. — Il petrolio d'America consta principalmente di una mescolanza degli idrocarburi della serie C_nH_{2n+2}. Per distillazione frazionata di questo, si ottiene una serie di prodotti contenenti i vari idrocarburi descritti, che hanno importanti applicazioni industriali.

Per riscaldamento del petrolio grezzo a circa 40° si sviluppano gli idrocarburi gassosi disciolti, ossia metano, etano, propano e butano.

L'*etere di petrolio* distilla fra 40°-70° e consta specialmente di pentano ed esano; serve come solvente per le resine, i grassi, gli oli, il cautchouc, ecc.

La *benzina di petrolio* o *gasolina* bolle 70°-90°, contiene principalmente esano ed eptano. Serve per l'estrazione dei grassi e per ottenere l'*aria carburata* che si impiega per illuminazione, riscaldamento e nei motori a benzina, che vanno sempre più diffondendosi. Ha la densità = 0,700 circa.

La *ligroina* ottenuta fra 90°-120° contiene eptano ed ottano. Si impiega per disgrassare; per riscaldamento, per motori ed illuminazione.

La *petrolina* od *olio da pulire* ottenuta fra 120°-510° è costituita di nonano e decano, serve a nettare e lubrificare parti di macchine, per diluire colori ad olio e lacche, in sostituzione dell'olio di trementina.

Il *petrolio raffinato*, detto anche *petrolio da illuminazione, olio solare* o *cherogene*, che distilla fra 150°-300°, formato da idrocarburi da 11 a 20 atomi di carbonio, è impiegato per le ordinarie lampade a petrolio. La densità è = 0,80 circa.

Gli idrocarburi che bollono a più alta temperatura sono dapprima ancora liquidi poi pastosi e finalmente solidi. I liquidi si impiegano come lubrificanti (*olio minerale lubrificante* ed *olio di vaselina* e per combustibile (*oli pesanti*). Quelli pastosi costituiscono la *vaselina* ordinaria impiegata anch'essa per lubrificante e in farmacia per far pomate. Quelli solidi formano la *paraffina* del commercio e servono principalmente per far candele. Fondono fra 45°-70°.

Il *petrolio di Russia* è invece formato principalmente da altri idrocarburi rispondenti alla formola C_nH_{2n-6} e C_nH_{2n-8}, che studieremo fra poco. Dànno per residuo pochissime paraffine e molti olî densi, molto ricercati come lubrificanti.

I *petroli della Gallizia* constano di idrocarburi delle serie anzidette e di altri idrocarburi a catena chiusa detti *nafteni*.

In Italia trovansi piccoli giacimenti di petrolî di composizione assai varia nell'Emilia e nel Piacentino. Questi sono molto ricchi in benzine e poveri di residui; non sopperiscono che a piccola parte del consumo locale.

Col nome di *ozocherite* o *cera fossile* si distingue una sostanza di color bruno o grigio di consistenza cerosa, formata da un misto di idrocarburi con molti atomi di carbonio, che trovasi specialmente presso al Mar Caspio ed in Gallizia. Se ne estrae olio minerale e paraffina.

L'*asfalto*, *bitume* o *pece fossile* è pure una sostanza naturale formata da idrocarburi misti e poche sostanze ossigenate. Trovasi in grande quantità sulle rive del Mare Morto e spesso misto a calcare, schisti, argilla, sabbia in molti terreni. Serve per far lacche nere, vernici per la preservazione del legname, per l'ottenimento della paraffina. Misto a sabbia e ghiaia minuta serve per la pavimentazione degli ambienti e delle strade.

Alcune ligniti (*piropissite*) sono pure ricchissime di paraffine solide e vengono distillate per ricavarne questa importante sostanza.

La produzione mondiale del petrolio fu nel 1894 = 12 milioni di tonn.; nel 1905 = 31 milioni, ed è in continuo aumento.

La produzione italiana che rappresenta appena $^1/_{10}$ del consumo, fu negli scorsi anni la seguente:

1903	2.500 tonn.
1905	6.122 »
1909	11.036 »
1911	10.390 »
1915	6.105 »

Il consumo per abitante e per anno dei varî stati era nel 1910:

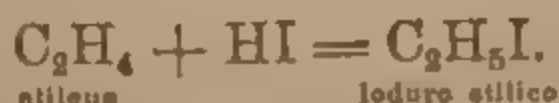
Consumo per abitante e per anno	
Stati Uniti	Kg. 25.21
Germania	» 16.82
Inghilterra	» 11.84
Francia	» 8.22
Italia	» 2.21

13. **Derivati alogenici degli idrocarburi.** — Abbiamo veduto or ora che essi si ottengono per azione diretta degli alogeni sopra le paraffine. Per esempio:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$
$$CH_4 + 2\,Cl_2 = CH_2Cl_2 + 2\,HCl.$$

Il cloro agisce facilmente sul metano, tanto che è necessario moderarne la reazione; si formano così l'uno dopo l'altro tutti i prodotti di sostituzione fino a CCl_4. L'etano forma prima C_2H_5Cl; poi $C_2H_4Cl_2$ ecc. finalmente C_2Cl_6 (*percloroetano*). Negli idrocarburi superiori questa sostituzione si effettua con maggior difficoltà e si ottengono derivati clorurati di idrocarburi inferiori per decomposizione della molecola. L'aggiunta di iodio agevola l'azione del cloro; per trasmettere cloro servono anche il pentacloruro di antimonio od il ferro; quest'ultimo agevola anche l'analoga azione del bromo e dell'iodio. I composti iodurati però si possono ottenere direttamente assai di rado e solo quando si elimini l'HI, che si forma contemporaneamente e che agisce in senso opposto.

Abbiamo anche accennato che i derivati alogenici degli idrocarburi si producono per addizione degli alogeni ai carburi non saturi; si ottengono poi anche per addizione di un idracido ad un idrocarburo non saturo:

$$\underset{\text{etilene}}{C_2H_4} + HI = \underset{\text{ioduro etilico}}{C_2H_5I}.$$

Infine si ottengono per la reazione degli idracidi sopra gli alcoli.

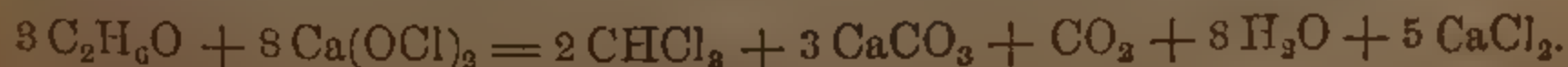
Questi prodotti alogenati prendono il nome da quello della paraffina da cui derivano, coll'aggiunta dell'alogeno preceduto da una particella numerale (*monoclorometàno*, *diclorometàno*, *triclorometàno*, *monoiodoetàno* ecc.), indicando anche, se occorre, con un numero la posizione occupata dall'alogeno sostituente (es. 2-*clorobutano*, 2-3 *bicloropentano*, ecc.); oppure tenendo conto del radicale che in essi è unito all'alogeno (*cloruro di metile, ioduro di metile, cloruro di metilene, cloruro di etile, cloruro di etilene*, ecc.).

Monoclorometàno o *cloruro di metile* $= CH_3.Cl$. — È un gas che liquefà a — 24°. Si prepara facendo agire l'acido cloridrico sull'alcol metilico (in presenza di cloruro di zinco):

$$CH_3.OH + HCl = CH_3.Cl + H_2O.$$

Biclorometàno o *cloruro di metilene* $= CH_2Cl_2$. — Liquido che bolle a 41° e che si forma per azione del cloro sul cloruro di metile o sull'ioduro metilico $= CH_3I$. Si ottiene anche per riduzione dal cloroformio.

Triclorometàno $= CHCl_3$. — È detto generalmente ***cloroformio***. — Si ottiene distillando l'alcol etilico con gli ipocloriti; ossia per l'azione del cloro nascente sull'alcol stesso. Si purifica poi con nuova ed accurata distillazione. La reazione finale può così rappresentarsi:

$$3\,C_2H_6O + 8\,Ca(OCl)_2 = 2\,CHCl_3 + 3\,CaCO_3 + CO_2 + 8\,H_2O + 5\,CaCl_2.$$

Però si ritiene che dapprima per l'azione ossidante del cloro si

formi *aldeide etilica*, la quale poi forma *tricloacetaldeide* o *cloralio* che dalla calce presente è trasformato in cloroformio. (Vedi *cloralio*).

Ha odore etereo piacevole, ed è saporifero; è liquido più pesante dell'acqua (dens. — 1,5 a 15°), bolle a 51°,5. Usato con cura è eccellente anestetico e riceve perciò utile impiego nella chirurgia; respirato in quantità non ben proporzionata può togliere i sensi per sempre. Viene adoperato anche come solvente; toglie all'acqua molte materie che sono più solubili in esso, come l'iodio, molte materie aromatiche, oleose, resinose e coloranti.

Triiodometàno o iodoformio $= CHI_3$. — Composto di costituzione analoga al precedente, che si ottiene trattando l'alcol ed altre sostanze contenenti il gruppo CH_3 con iodio e potassa caustica. È polvere gialla di odore pungente, fonde a 120°, è impiegato in medicina come antisettico.

Sono composti analoghi il *tribromometano* o *bromoformio* $CHBr_3$ (che fonde a + 7°,8 e bolle a 151°) ed il *trifluorometano* o *fluoroformio* CHF_3, che è gassoso.

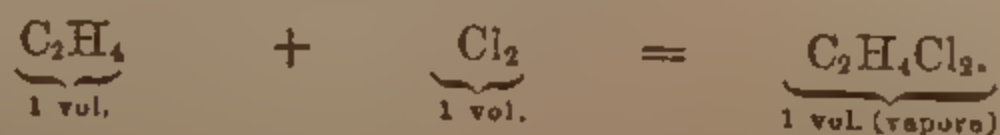
Monocloroetàno o **cloruro di etile** $= C_2H_5Cl$. — Liquido che bolle a 12°; è più leggiero dell'acqua. Si ottiene facendo bollire l'alcol etilico con cloruro sodico e acido solforico. È potente anestetico e come tale impiegato nella medicina.

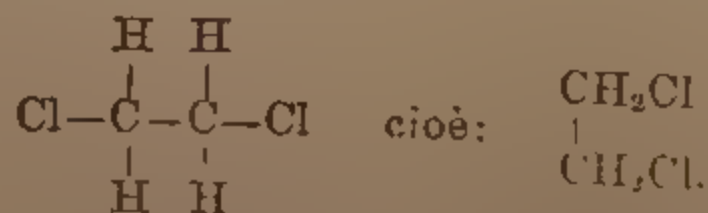
Si conoscono pure il *monocloropropàno* o cloruro di propile $= C_3H_7Cl$ il *monoclorobutàno* o cloruro butilico $= C_4H_9Cl$, ecc. (vedi a pag. seguente).

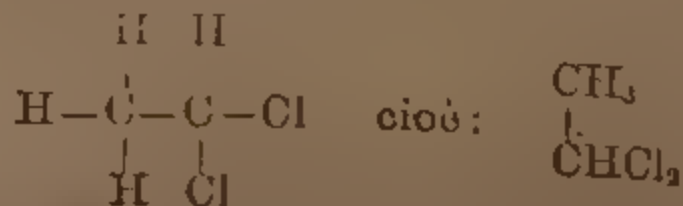
Ioduro d'etile $= C_2H_5I$. — Liquido incoloro, fortemente rifrangente, dens. $= 1,975$, che si ottiene per lo più dall'alcol etilico con iodio, in presenza di fosforo. I bromo- e gli iododerivati sono somigliantissimi nel loro comportamento ai corrispondenti composti clorurati.

Alla composizione del **bicloroetàno** $= (C_2H_4Cl_2)$, corrispondono due composti diversi con differente struttura, secondo la posizione che nella molecola occupa il cloro; e questi sono i due seguenti, *cloruro di etilène*, e *cloruro di etilidène*.

Cloruro di etilène o *dicloroetàno* (*olio degli olandesi*) $= C_2H_4Cl_2$. — Si ottiene facendo agire il cloro sull'etilène.

$$\underbrace{C_2H_4}_{1\ vol.} + \underbrace{Cl_2}_{1\ vol.} = \underbrace{C_2H_4Cl_2.}_{1\ vol.\ (vapore)}$$

È liquido senza colore che bolle a 84°, dens. $= 1,252$ a 20. La sua formula di struttura è:

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ Cl- & C & - & C & -Cl \\ & | & & | & \\ & H & & H & \end{array} \quad \text{cioè:} \quad \begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl. \end{array}$$

Dalla reazione del cloruro etilico (C_2H_5Cl) col cloro si ottiene un isomero, che bolle a 60°, che ha la densità $= 1,17$ a 20° e che è rappresentato dalla formola:

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ H- & C & - & C & -Cl \\ & | & & | & \\ & H & & Cl & \end{array} \quad \text{cioè:} \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHCl_2 \end{array}$$

e questo appunto si distingue col nome di **cloruro etilidène**.

Bromuro di etilene o *dibromoetano* $= C_2H_4Br_2 = CH_2Br - CH_2Br$. — Si ottiene per azione diretta del bromo sull'etilene e per azione del bromo sul bromuro d'etile in presenza di idrato ferrico. Fonde a + 9° e bolle a 131°.

Ioduro di etilene o *diiodoetano*. — Si ottiene facendo passare l'etilene in una soluzione alcolica di iodio. Fonde a 81°.

I derivati alogenici delle paraffine presentano numerosi casi di isomeria: del monocloropropano si conoscono 2 isomeri, 3 del monoclorobutàno, 6 del monocloropentàno ecc.

Diamo il seguente specchio dei principali derivati alogenici monosostituiti delle paraffine e del loro punto di ebullizione alla pressione ordinaria.

Nome e formola del radicale		Cloruro	Bromuro	Ioduro
Metile	CH_3-	$-24°$	$+4°,5$	43°
Etile	CH_3-CH_2-	$+12,5$	38°	72°
Propile normale . .	$CH_3.CH_2-CH_2-$	44°	71°	102°
Isopropile.	$(CH_3)_2=CH-$	36°,5	59°,5	89°,5
Butile normale. . .	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$	77°,5	100°,4	129°,6
Isobutile	$(CH_3)_2=CH-CH_2-$	68°,5	92°	120°
Butile secondario . .	$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>CH-$	—	—	120°
Butile terziario. . .	$(CH_3)_3C-$	51°,5	72°	103°,3
Amile normale. . .	$CH_3-[CH_2]_3-CH_2-$	106°	129°	155°
Isoamile	$(CH_3)_2=CH-CH_2-CH_2-$	100°	120°	148°
Dietimetile	$(C_2H_5)_2=CH-$	—	—	145°
Metilpropile normale	$\begin{matrix}CH_3-CH_2-CH_2\\CH_3\end{matrix}>CH-$	104°	113°	141°
Metilisopropilmetile .	$\begin{matrix}(CH_3)_2=CH\\CH_3\end{matrix}>CH-$	91°	115°	138°
Dimetiletilmetile . .	$\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\geqslant C-$	86°	100°	127°

I derivati alogenici degli idrocarburi differiscono assai nel comportamento dai composti dei metalli cogli alogeni. Infatti mentre questi ultimi in soluzione acquosa ed anche alcolica *dànno quantitativamente la precipitazione del composto di argento coll'alogeno* le combinazioni alogenate degli alchili, o non dànno affatto questa reazione, o la dànno con estrema lentezza.

La spiegazione di ciò sta nel fatto che i sali alogenati dei metalli sono in soluzione scissi nei loro ioni (metallo ed alogeno) e quindi la reazione avviene facilmente come in tutti i casi in cui si effettua per semplice scambio di ioni; mentre i composti di cui ora trattiamo, non sono scissi in ioni come accade nelle sostanze saline. I derivati alogenici possono essere trasformati gli uni negli altri; così si ottengono gli ioduri trattando i corrispondenti cloruri alchilici con ioduro di potassio o di calcio, però la reazione è spesso incompleta.

Servono assai spesso gli ioduri alchilici per introdurre il radicale (alchile) nei composti organici.

La volatilità dei derivati alogenici degli idrocarburi diminuisce col crescere del loro peso molecolare.

14. Alcoli. — Questi composti si possono ottenere quando si faccia agire l'idrato d'argento (ossido d'argento umido) sui derivati alogenici degli idrocarburi. Così:

$$\underset{\text{ioduro di metile}}{CH_3I} + AgOH \longrightarrow \underset{\text{alcol metilico}}{CH_3.OH} + AgI$$

ed in generale:

$$C_nH_{2n+1}I + AgOH \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH + AgI.$$

Gli alcoli risultano adunque dalla combinazione di un alchile coll'ossidrile e si possono considerare come prodotti di sostituzione degli idrocarburi, in cui un atomo di idrogeno è rimpiazzato dall'ossidrile.

Quando si faccia agire il sodio o il potassio su di un alcol, il metallo rimpiazza un atomo di idrogeno e si ottiene un composto, che dicesi *alcolato*:

$$\underset{\text{alcol etilico}}{C_2H_5.OH} + Na \longrightarrow \underset{\text{alcolato sodico}}{C_2H_5.ONa} + H.$$

Che l'atomo d'idrogeno sostituito sia quello che fa parte dell'ossidrile è provato dal fatto, che *non è possibile sostituire più di un atomo di idrogeno*; e questo deve perciò trovarsi in condizione diversa dagli altri. Ora le due sole formole possibili per un composto C_2H_6O sono:

$$CH_3.O.CH_3 \qquad \text{oppure:} \qquad CH_3.CH_2.OH$$

e mentre nella prima formola i sei atomi di idrogeno riuniti direttamente al carbonio dovrebbero prestarsi ugualmente a identiche sostituzioni, la seconda formola ci dà ragione dei fatti sopra enunciati e si può accettare come formola di costituzione dell'alcol etilico.

15. Nomenclatura e isomeria degli alcoli. — Gli alcoli, derivati per sostituzione di un ossidrile a un atomo di idrogeno di una paraffina, prendono il nome dal gruppo alchilico che contengono, e sono detti perciò metilico, etilico, propilico, butilico, ecc. Si denominano anche talora dal nome dei gruppi sostituenti gli atomi di idrogeno del più semplice di essi, che è l'alcol metilico o *carbinòlo*; ad es.: metilcarbinolo, metiletilcarbinolo, ecc.

Secondo le deliberazioni prese nel congresso di Ginevra nel 1892 si deve dare agli alcol il nome dell'idrocarburo da cui derivano, seguito dal suffisso « olo », così:

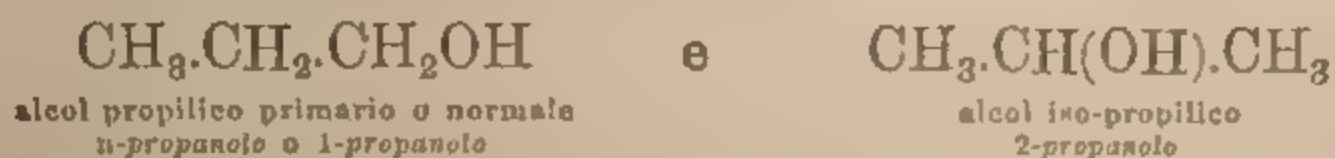
l'alcol metilico diviene = *metanòlo*
» etilico » = *etanolo*
» propilico » = *propanolo*
» butilico » = *butanolo*
» amilico » = *pentanolo*
» esilico » = *esanolo* ecc.

Tale nomenclatura tende sempre più a sostituire la precedente e sarà da noi sempre segnata in carattere corsivo a lato dei nomi più comuni dei composti organici.

L'isomeria degli alcol può dipendere dalla posizione dell'ossidrile (all'estremo o al centro della catena), dalla ramificazione della catena o dalle due cause insieme.

Così, mentre non si ha che un solo alcol metilico $CH_3.OH$ ed un solo alcol etilico $CH_3.CH_2.OH$, si hanno due alcoli propilici:

$CH_3.CH_2.CH_2OH$ e $CH_3.CH(OH).CH_3$

alcol propilico primario o normale *n-propanolo o 1-propanolo* — alcol iso-propilico *2-propanolo*

e quattro alcoli butilici:

1	alcol normale primario	(1-*butanolo*)	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.OH$
2	» » secondario	(2-*butanolo*)	$CH_3.CH_2.CH(OH).CH_3$
3	» isobutilico	(2-*metil*-1-*propanolo*)	$(CH_3)_2=CH.CH_2.OH$
4	» butilico terziario	(2-*metil*-2-*propanolo*)	$(CH_3)_3\vdots C.OH$

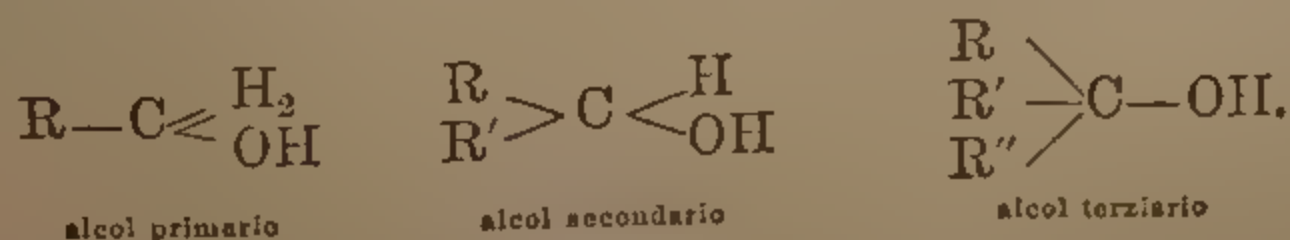
Come vedesi negli esempi riportati la nomenclatura dei diversi isomeri secondo le norme del congresso di Ginevra è assai semplice.

Si cerca anzitutto la catena più lunga di atomi di carbonio: questa nel terzo alcol è per esempio di 3 atomi di C e corrisponde perciò al propàno. All'alcol in parola si dà il nome di propanolo facendolo precedere dal nome del gruppo sostituente (nel nostro caso metile), col numero dell'atomo di carbonio in cui la sostituzione avviene.

Quando il composto è *normale* si può omettere il numero.

Risulta pure da questi esempi, che si dicono *primari* gli alcoli in cui l'ossidrile è attaccato ad un atomo di C estremo dalla catena o *primario*, mentre si dicono *secondari* e *terziari* gli alcoli in cui l'ossidrile è unito ad un atomo di carbonio *secondario* o *terziario*, cioè unito ad altri due o altri tre atomi di carbonio. Perciò chiamando R, R', R'', tre radicali alchilici qualunque, possiamo dare la formola generale:

$$R-C\lessgtr^{H_2}_{OH} \qquad {R \atop R'}>C<{H \atop OH} \qquad {R \atop {R' \atop R''}}\Big\rangle C-OH.$$

alcol primario — alcol secondario — alcol terziario

16. **Proprietà generali degli alcoli.** — I termini inferiori di questa serie (da 1 a 4 atomi di C) sono liquidi mobili, quelli da 4 a 11 atomi di carbonio, liquidi oleosi; i superiori sono solidi a temperatura ordinaria. Il loro punto di ebollizione ed il peso specifico aumenta col crescere del peso atomico, e per gli isomeri è più elevato nel composto normale. Gli inferiori sono assolutamente incolori, i superiori un po' giallici. I tre primi alcoli (metilico, etilico e propilico) sono miscibili in qualunque rapporto coll'acqua, col crescere del peso molecolare però diminuisce la loro solubilità; i primi termini hanno odore spiritoso caratteristico, quelli di mezzo odore ingrato, irritante, i superiori sono inodori.

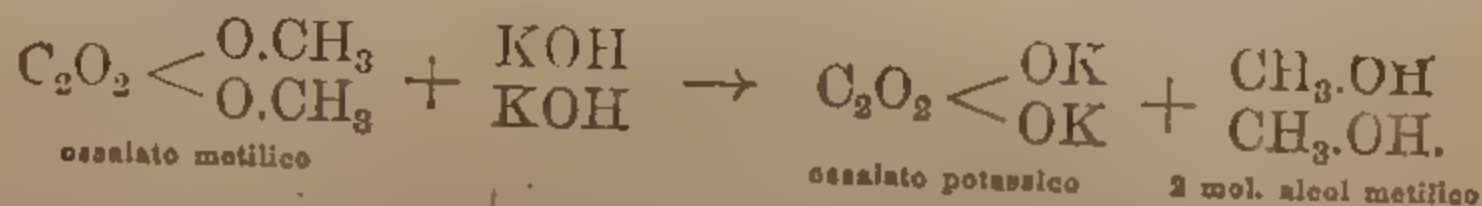
Non sarà inutile avvertire che quantunque gli alcoli contengano l'ossidrile, essi non hanno le reazioni degli idrati metallici pure ca-

ratterizzati dallo stesso gruppo HO. La spiegazione di questo fatto è analoga a quella data per i derivati alogenici degli idrocarburi: essi non conducono la corrente elettrica: non sono cioè scissi in *ioni* nelle loro soluzioni e perciò non contenendo l'ossidrile *allo stato ionico* come le basi metalliche, non hanno le proprietà di quelle.

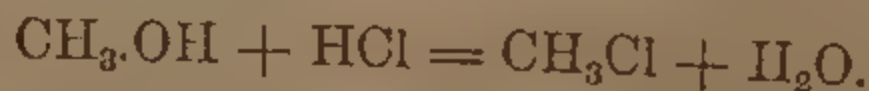
17. Descrizione degli alcoli più comuni. — ***Alcol metilico*** (*metanolo*) = $CH_3.OH$. — Vedemmo poco addietro come questo composto discenda dal metano, in cui un atomo di idrogeno è stato sostituito da un ossidrile.

L'alcol metilico, è detto anche *spirito pirolegnoso*, perchè si ottiene tra i prodotti secondari della distillazione del legno. Si prepara dallo spirito di legno del commercio trattandolo con cloruro calcico, col quale forma una combinazione cristallizzata; i cristalli si lavano e si asciugano, indi si scaldano con acqua a 100°, e per distillazione si raccoglie l'alcol metilico puro, che si rettifica distillandolo di nuovo.

Si può ottenere anche da alcuni eteri metilici; per es. dall'assenza di *Gaultheria procumbens* (che è salicilato metilico), per mezzo dell'idrato potassico: conviene però meglio prepararlo dall'acetato e dall'ossalato metilico:

$$\underset{\text{ossalato metilico}}{C_2O_2 < \begin{matrix} O.CH_3 \\ O.CH_3 \end{matrix}} + \begin{matrix} KOH \\ KOH \end{matrix} \rightarrow \underset{\text{ossalato potassico}}{C_2O_2 < \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}} + \underset{\text{2 mol. alcol metilico}}{\begin{matrix} CH_3.OH \\ CH_3.OH. \end{matrix}}$$

È liquido senza colore, mobile, con odore spiritoso; bolle a 66°,5; la sua densità è = 0,796 a 20°. Brucia con fiamma poco luminosa; è miscibile coll'acqua, e pure in ogni proporzione si unisce con l'etere e con l'alcol etilico. Scioglie le resine e le materie coloranti.

L'alcol metilico posto a reagire con acido cloridrico si trasforma in cloruro di metile, che è *monoclorometano*:

$$CH_3.OH + HCl = CH_3Cl + H_2O.$$

Usi e produzione. — Si adopera nella fabbricazione delle materie coloranti artificiali; per tale uso basta anche quello del commercio, che è impuro, contenendo altri composti, quali, per esempio, acetone, acido acetico, acetato metilico, ecc. Usasi anche l'alcol metilico per la preparazione di varie vernici, fra cui quella per legno detta *a pulimento*, per fabbricare l'*aldeide formica* (v. questa) e per denaturare lo spirito (*alcol etilico*). Si produce principalmente in Germania, Inghilterra e Francia. La Germania ne produsse nel 1909 tonn. 5000 di puro e ne importò oltre 4000 di greggio. Il prezzo varia da 120 a 200 (tassa esclusa) lire al q.le a seconda della concentrazione e purezza.

Alcol etilico (o *etanolo*) = $C_2H_5.OH$. — Si produce questo alcol nella fermentazione dello zucchero di uva (glucosio), e costituisce la parte spiritosa delle bevande fermentate, dalle quali si ritrae con la distillazione, e perciò volgarmente è chiamato *spirito di vino*.

Distillando il vino negli antichi alambicchi si otteneva acquavite, formata da 25% di alcol etilico e 75% circa di acqua; *rettificando* poi due o tre volte l'acquavite si aveva lo spirito del commercio con 90% di alcol etilico. Oggi si impiegano apparecchi più perfezionati

in cui si ottiene direttamente distillato l'alcol a 95-96 %, cioè a sufficiente concentrazione per servire a tutti gli usi industriali.

È oggetto di grandiosa fabbricazione industriale, e si ottiene da varie sostanze fermentate per via di distillazione, con apparecchi molto diversi, che non è nostro compito descrivere minutamente. Uno di questi (quello di Egrot) è rappresentato dalla figura 188. Caratteristica di tali apparecchi è di avere al di sopra della caldaia una *colonna rettificatrice* D, in cui il misto di vapori di acqua ed alcol è mantenuto a circa 80°, in maniera che l'acqua si ricondensa e, dopo esser trattenuta alquanto sopra dei tramezzi perforati, cade nella caldaia; il vapore dell'alcol dopo aver *borbottato* più volte nel liquido condensato, passa oltre e si condensa poi nel refrigerante F.

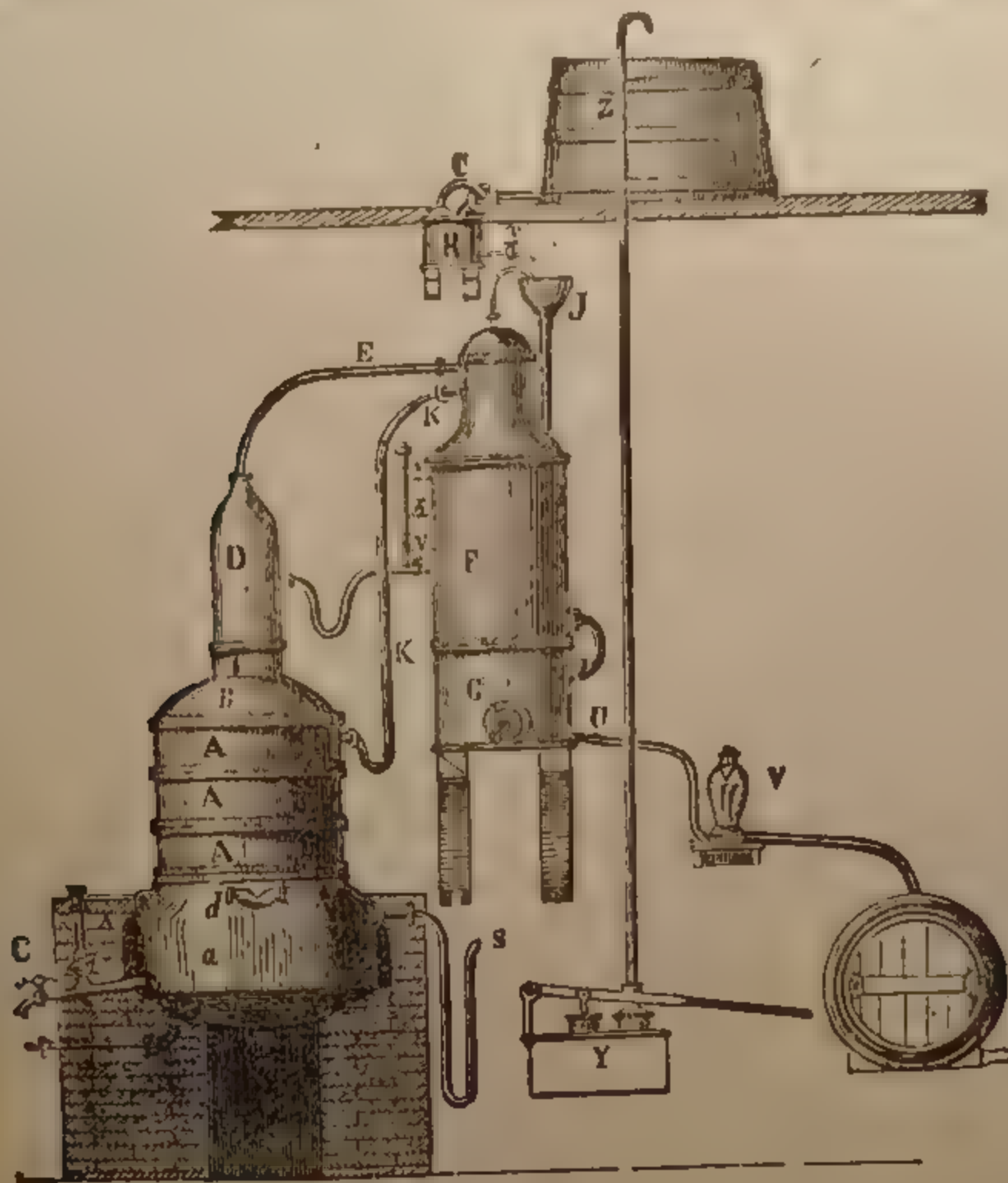



Fig. 188.

Si prepara puro nei laboratorî distillando in un apparecchio ordinario (fig. 189) sopra calce viva, o sopra carbonato potassico secco, l'alcol del commercio; ossia per tal modo *si rettifica*. L'alcol puro è privo di ogni traccia di acqua, dicesi *assoluto*; bolle a 78°,3; a 0° la sua densità è = 0,806; a 15° è = 0,794; non ha colore e solidifica solo raffreddato con aria liquida; fonde a — 112°.

Assorbe l'acqua con la quale si unisce, svolgendo calore e diminuendo di volume; la maggiore contrazione avviene con le proporzioni seguenti: una molecola di C_2H_6O (parti 46) e 3 molecole di

H_2O (parti 51). Brucia con fiamma azzurrognola a contatto dell'aria. Scioglie molte materie coloranti, resinose ed altre sostanze insolubili nell'acqua: e perciò riceve numerose applicazioni nelle industrie.

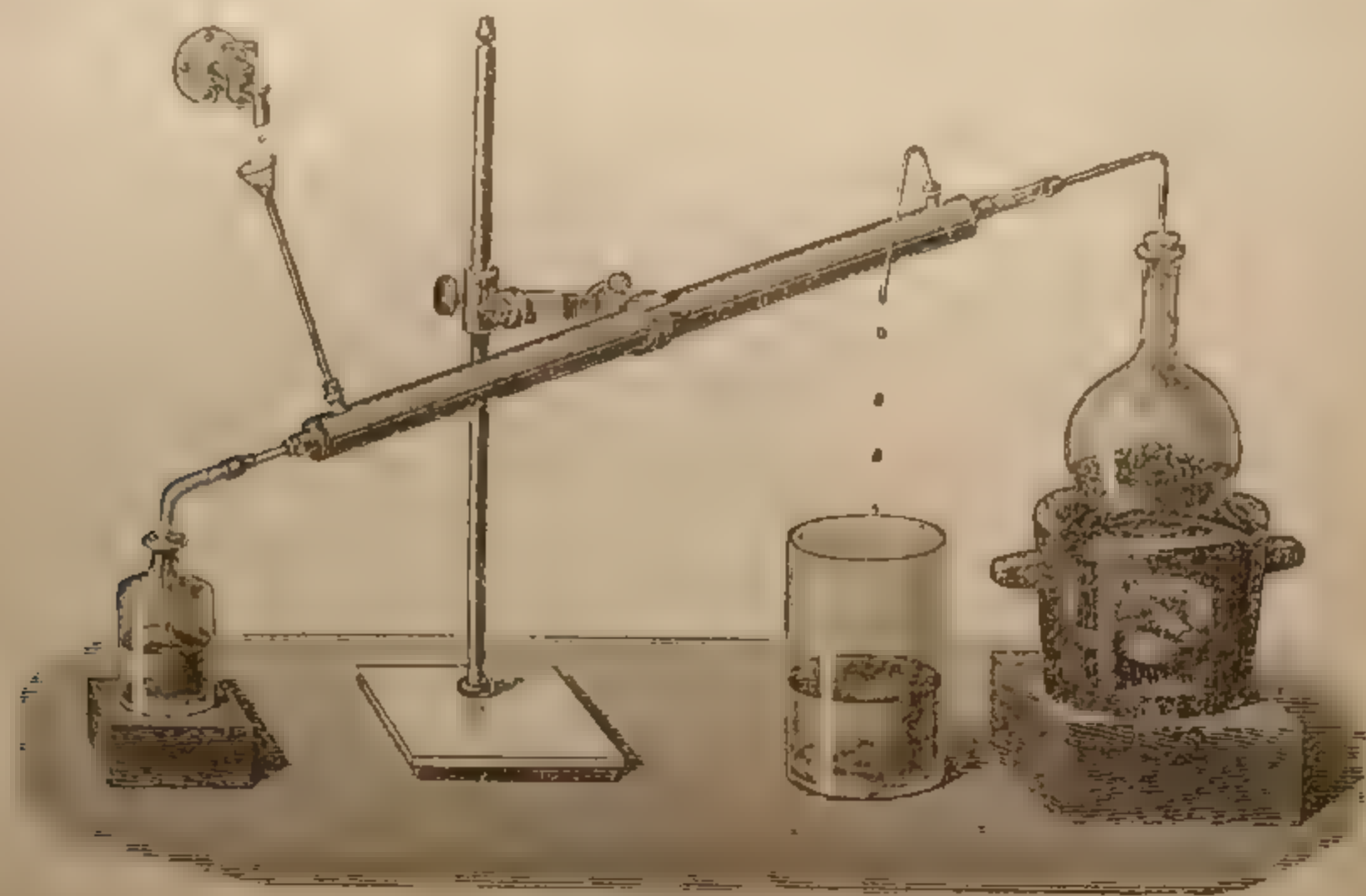
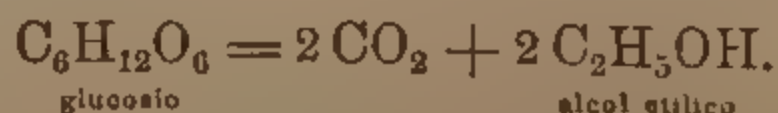



Fig. 189.

18. **Fermentazione alcolica.** — Le materie zuccherine, e soprattutto il glucosio, per l'azione dei fermenti si sdoppiano in anidride carbonica ed alcol:

$$\underset{\text{glucosio}}{C_6H_{12}O_6} = 2\,CO_2 + 2\,\underset{\text{alcol etilico}}{C_2H_5OH}.$$

La fermentazione alcolica è un fenomeno correlativo alla vita di semplicissimi organismi unicellulari che diconsi *fermenti*, i germi dei quali si trovano disseminati su i frutti e sono frequenti nel pulviscolo atmosferico. Cadendo nei liquidi zuccherini vi trovano le condizioni opportune alla loro vegetazione, vi si sviluppano, e vi si moltiplicano rapidamente.

Nella fermentazione alcolica non si produce soltanto alcol e anidride carbonica: questi prodotti costituiscono il 95% solamente; il resto è rappresentato da glicerina, acido succinico e poche altre materie.

La vegetazione del fermento alcolico è la causa che determina la fermentazione; la materia zuccherina ne subisce l'azione scomponente. Bisogna però che il liquido presenti certe condizioni opportune per la vita del fermento; cioè, temperatura compresa tra 15° e 30°, presenza di materie azotate e sali minerali, che servono di nutrimento al fermento stesso.

Molte sostanze sono capaci di impedire la fermentazione alcolica, come gli acidi minerali oltre certi limiti, molti sali metallici, l'acido fenico, ecc.; agiscono in tal modo poichè contrariano la vita o la germinazione del fermento alcolico, e possono renderlo anche inerte. Lo stesso alcol quando è in proporzione superiore al 15%, fa sospendere la fermentazione, conservando nel liquido parte della materia zuccherina inalterata. I vini liquorosi dei paesi

meridionali contengono molto alcol e buona parte di zucchero inalterato, perchè provengono da uve ricchissime di glucosio.

Nel lievito che si depone dalla birra che fermenta Leeuwenhoek (1680) scoprì piccolissimi globuli. Questa osservazione si dimenticò per lungo tempo; il fermento fu ritenuto una sostanza in certo qual modo somigliante alle sostanze animali, che lentamente scomponendosi, comunicasse alle molecole delle sostanze fermentescibili un movimento tale da produrne la scomposizione. Gay-Lussac provò che il lievito si formava dopo che il mosto zuccherino era stato a contatto dell'aria.

Schwann (1837) riconobbe in modo certo che il fermento era un organismo, ciò che era stato da altri supposto, ma non ben dimostrato; e le esperienze successive dei fisiologi, fra i quali primo il Pasteur, hanno confermata questa verità. Le cellule del fermento alcolico sono ovali, di circa un centesimo di millimetro; si moltiplicano per gemmazione. Questo microrganismo è dai botanici ascritto al genere *Saccharomyces* (fig. 190). Esso assimila carbonio, idrogeno ed ossigeno dal glucosio, azoto dai sali ammoniacali e dai prodotti della scomposizione delle sostanze albuminoidi.

Fig. 190.

In questi ultimi anni lo studio dei fermenti ha fatto grandissimi progressi, fecondi di pratici risultati. Specialmente per opera di *Hansen*, scienziato danese, si è riconosciuto che fra le diverse specie di Saccharomyces, alcune si presentano in maniera speciale alle fermentazioni delle diverse sostanze fermentescibili. Da questi studi è sorta l'industria della preparazione dei *fermenti selezionati*, cioè a dire della cultura industriale di specie pure di fermenti, che hanno migliorato e facilitato l'esecuzione di ogni fermentazione (birra, vino, spirito, ecc.).

Le condizioni favorevoli ad una regolare fermentazione sono:

1° sostanza zuccherina sciolta in più di 5 volte il proprio peso di acqua;

2° germi di fermento o cellule del *Sarcaromyces*: e 5 per 1000 di sostanze azotate o sali ammoniacali;

3° temperatura da 15° a 30°: verso 0° la fermentazione si arresta, sopra 30° è tumultuosa, oltre 60° si arresta di nuovo;

4° assenza di microrganismi che possono agire come fermenti anormali, e di sostanze capaci di nuocere o uccidere il fermento, o almeno di arrestarne lo svolgimento e l'azione specifica.

Produzione industriale dell'alcol. — Per la fabbricazione industriale dell'alcol etilico, si effettua per lo più la fermentazione di cereali di basso prezzo, di cui con preliminari operazioni si è convertito l'amido in maltosio od in glucosio (v. questi). In tale fermentazione si produce anche una notevole quantità di alcoli superiori, che si separano per distillazione e che costituiscono la materia prima da cui si ricavano specialmente gli alcoli amilici.

L'alcol industriale impiegasi in grande quantità come sostanza combustibile e per speciali motori, nonchè per fabbricare *etere, collodio, fulminato di mercurio* ed altri esplosivi; *vernici, carte fotografiche, seta artificiale*, ecc. come diremo parlando di questi prodotti.

Siccome però per moderare l'uso che dell'alcol si fa come bevanda, tutti gli stati civili lo hanno gravato di forti tasse (in Italia oltre 300 lire al q.^{le}), così è concesso all'industria di produrre alcol esente da tassa per gli scopi indicati, purchè venga *denaturato*, cioè aggiunto di sostanze che lo rendano inutilizzabile per bevanda. In Italia la denaturazione ordinaria si fa aggiungendo 6,5 % di *metilene* greggio, 0,65 % di *piridina* greggia, 2 % di *acetone* ed 1 % di *benzene*.

La produzione mondiale dell'alcol era prima della guerra di circa 21 milioni di ettolitri di cui il 23 % sono prodotti in Germania, il 20 % dalla Russia europea, il 16 % dall'Austria-Ungheria e quantità minori dalla Francia (14 %), S. U. d'America (15 %), Inghilterra (10 %) ed Italia (1,4 %).

Vino. — Il vino [illegible] con [illegible] frutto della vite, e secondo il modo col quale si [illegible] si può avere [illegible] una uva un prodotto molto diverso, e più o meno pregevole.

Con le uve rosse o nere, si fa ordinariamente vino rosso: i grappoli delle uve mature, talvolta private di parte dei raspi, si pigiano nei bigonci con bastoni, oppure coi piedi in casse fatte a tramoggia con fondo formato da stecche di legno piuttosto ravvicinate: casse che si dicono *cole*. Per questa operazione si costruiscono anche speciali macchine dette *pigiatrici*, che qui non è il caso di descrivere. Gli acini lacerati, insieme col succo o *mosto*, cadono nel tino, in cui da uno sportello della tramoggia si fa poi anche cadere quella porzione dei raspi che, a seconda dell'annata, si crede utile aggiungere al mosto per aver buon vino. Nel corso di una giornata il tino deve essere ripieno per $^3/_4$; e prima che cominci il terzo giorno vuol essere rinchiuso con coperchio, che se è possibile deve chiudere ermeticamente, ed essere fornito di una apertura munita di valvola idraulica per dare uscita ai gas che si svolgono durante la fermentazione. Nel secondo giorno basta che sul tino si tenga una tela fitta, giacchè occorre ogni 6 o 8 ore rimescolare (*follare*) l'uva ammostata per aereare il mosto e diffondere nella massa i germi del fermento.

Il tinaio deve essere un ambiente ben pulito, asciutto, aereato e ben riparato dalle influenze esterne, acciocchè la temperatura in esso non scenda bruscamente nell'autunno al di sotto di 18° o 20°; e deve avere una stufa o un calorifero per portare a circa 20° l'ambiente nel caso di freddo precoce.

La fermentazione si fa durare dagli 8 ai 15 giorni e deve essere viva; il glucosio si sdoppia in alcol e anidride carbonica: la temperatura del liquido si innalza; si forma alla superficie una schiuma che solleva i raspi e gli acini, e costituisce ben presto uno strato denso che chiamasi *cappello*. Se nel tino entra aria il cappello si acidifica fortemente; e se si affonda dopo il terzo giorno nel liquido in fermentazione, può pregiudicare le buone qualità del vino e la sua conservazione. Può anche farsi la fermentazione a vinacce sommerse, costringendo con speciali graticci il *cappello* a restar sempre sotto il livello del liquido. L'abbondante volume di gas carbonico che si svolge dal tino, deve potere uscire sollecitamente per aperture inferiori del tinaio; diversamente può cagionare disturbi agli operai, e produrre casi di asfissia. Dopo 8 o 10 giorni si può *svinare*: non si deve mai attendere che passi il 15° giorno, senza togliere il vino dalla *feccia*, che si è deposta sul fondo del vino e dal *cappello* che gli sta sopra.

Se il tinaio è un poco elevato (bastano circa 2 metri) al di sopra della cantina o del celliere, il liquido, ormai non più caldo ed abbastanza limpido, si fa scendere nelle botti con tubi elastici; se il celliere si trova allo stesso o quasi allo stesso livello del tinaio, si spinge nelle botti con pompe adatte. Le botti debbono essere di buon legno (quercia, castagno o robinia), ben pulite, e debbono essere tenute piene e chiuse con valvola idraulica: ogni settimana *si colmano*, aggiungendo un poco di vino conservato a parte, a causa della diminuzione di volume che avviene per raffreddamento e per evaporazione attraverso il legno. Alla fine del dicembre il vino *si travasa* per separare il vino dalla feccia, e si ripone in botti, per mutarlo di nuovo a marzo e (se occorre) chiarificarlo con bianco d'uovo, oppure con gelatina.

Il vino bianco si fa con uve senza colore ed anche con uve nere; in questo caso il mosto si tiene poco tempo a contatto della buccia dell'acino, acciocchè non abbia il tempo di sciogliere la materia colorante. Il mosto poco men che scolorito si pone a fermentare nelle botti, indi si muta e si custodisce con cura.

Per fare i vini spumanti si imbottiglia il vino ancora imperfettamente fermentato, e si chiude ermeticamente. La fermentazione si compie nelle bottiglie, e il gas carbonico rimane disciolto nel vino per la aumentata pressione; quando poi si aprono le bottiglie, il gas si svolge facendo spumeggiare il liquido.

Nelle annate di imperfetta maturazione delle uve è molto utile aggiungere una certa quantità di zucchero al mosto, per aumentare l'alcol nel vino; in questo modo si migliorano i vini mediocri, e si può impedire poi che si guastino nell'estate.

Birra. — Si ottiene la birra dal mosto preparato con acqua ed orzo germogliato (malto). L'orzo contiene amido, che nella germogliazione si cangia in ma-

ter'a zuccherina (*maltosio*), come vedremo meglio in seguito e questa, con la fermentazione, in alcol e anidride carbonica. Il liquido fermentato, leggermente brunastro, aromatizzato con luppolo, si travasa in botti di legno [illegible] a terra, ove compie la sua fermentazione. La birra contiene meno alcol del vino (3 a 7 %), ma tiene in soluzione destrina, materie azotate, sali e materie estrattive: sostanze quest'ultime che contribuiscono alla nutrizione. L'uso moderato della birra, infatti, fa ingrassare, perchè questa bevanda è anche un poco nutritiva.

Il residuo dell'orzo germogliato serve come buon cibo per gli animali.

Sidro. — Facendo fermentare il succo delle mele e delle pere si fa una discreta bevanda alcolica, che prende tale nome, molto usata nel mezzogiorno della Francia.

19. Determinazione dell'alcol nelle sostanze fermentate. — Gli alcolometri sono areometri, con i quali si misura la quantità di alcol contenuto in una miscela di alcol e di acqua.

L'alcolometro più usato è quello di Gay-Lussac (fig. 191), ed è graduato in modo che nell'alcol puro a 15° di temperatura, affonda fino al segno 100, che trovasi alla sommità dell'asta: nell'acqua distillata invece galleggia di guisa che il liquido tocca il segno 0. La scala è fatta in maniera che in un misto di acqua ed alcol lo strumento affonda fino alla cifra che rappresenta la quantità di alcol contenuto in 100 volumi di liquido, alla temperatura di 15°.

Fig. 191.

Fig. 192.

Per conoscere quanto alcol è contenuto in un vino, bisogna distillarlo ed avere l'alcol separato dalle altre materie disciolte nel liquido fermentato. Si prende un volume determinato di vino, per es. 100 c. c., si introduce in un piccolo apparato distillatorio, detto alambicco di assaggio, come quello indicato dalla figura 192, scaldato con lampada ad alcol e fornito di un piccolo refrigerante. Il vino da distillare si deve neutralizzare previamente con soda caustica acciocchè l'alcol non trascini seco acidi volatili, che fanno aumentare la densità del liquido distillato: e perciò rendono inesatta la determinazione della ricchezza alcolica. Si fa bollire il vino, e si raccoglie nel cilindro, col quale si è misurato il vino stesso (lavato dopo con acqua) tanto liquido distillato da occupare la metà (cioè 50 c. c.) del volume già occupato dal vino; si aggiunge tanta acqua distillata da portare il volume del liquido raccolto a 100 c. c., eppoi vi si immerge l'alcolometro ed il termometro. Il primo indica la ricchezza alcolica del liquido assaggiato alla temperatura dell'ambiente; con una tavola di correzione si riporta a 15°, temperatura alla quale è graduato lo strumento. Se non si ha una tavola di correzione si può con acqua calda o fredda, a seconda della stagione, ricondurre a 15° la temperatura del liquido distillato, in cui sono immersi l'alcolometro e il termometro.

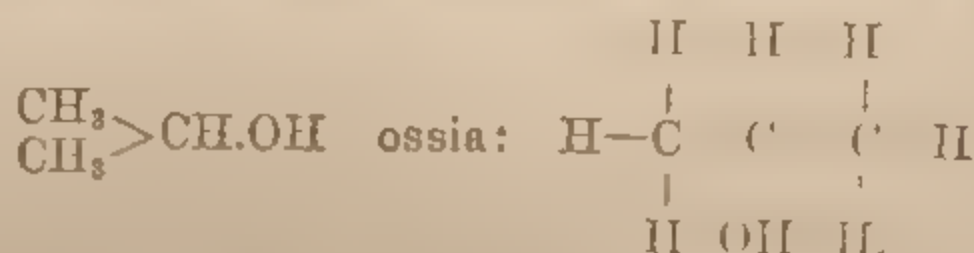
Altri espedienti ed altri apparati si hanno per lo stesso assaggio; ma quello indicato è esatto, facile e di uso generale.

20. Omologhi superiori dell'alcol metilico. - **Alcoli propilici** = C_3H_7OH. — Si conoscono due isomeri, che hanno la composizione espressa dalla formola $C_3H_7.OH$ e sono tutti e due alcoli veri e propri: uno si produce in piccola quantità nella fermentazione del glucosio e si trae dallo spirito delle vinacce, l'altro è un prodotto artificiale, che si ottiene dall'acetone, e dall'acroleina, per mezzo dell'idrogeno nascente.

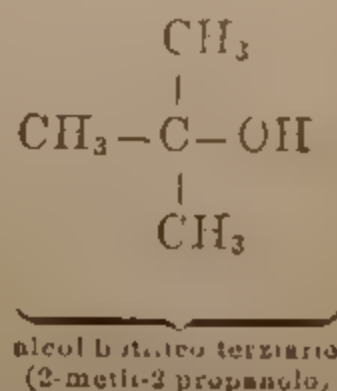
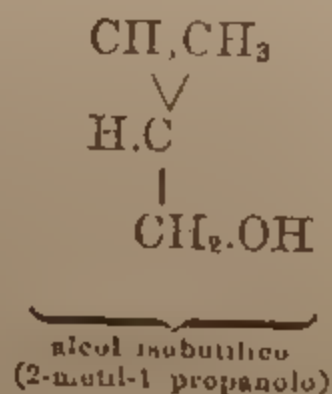
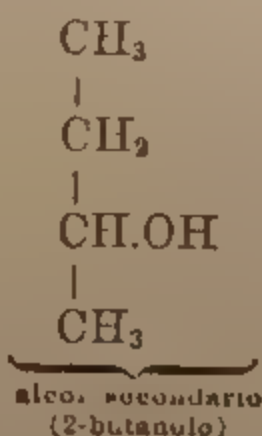
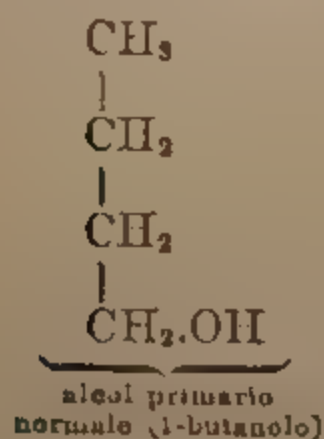
Il primo è l'*alcol propilico normale* (1-propanolo). $CH_3.CH_2.CH_2OH$ liquido che bolle a 97°,4 e gli si attribuisce tale formula perchè per ossidazione, a

somiglianza degli alcoli metilico ed etilico, si muta prima in aldeide (propanale) $CH_3.CH_2.COH$ e poi in acido (acido propanoico) = $CH_3.CH_2.CO.OH$.

Il secondo è l'isomero, alcol isopropilico 2-propanolo, ossia l'alcol propilico secondario ottenuto per sintesi, liquido che bolle a 82°,7; per ossidazione si converte in un composto detto *acetone* $(CH_3)_2CO$ ed è perciò rappresentato dalla formola:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.OH \quad \text{ossia:} \quad \begin{matrix} & H & H & H & \\ & | & & | & \\ H- & C & C & C & H \\ & | & & | & \\ & H & OH & H. & \end{matrix}$$

Possiamo da questo esempio enunciare la regola generale: *Gli alcoli primari per ossidazione dànno un acido con egual numero di atomi di carbonio; gli alcoli secondari dànno invece un acetone pure con lo stesso numero di atomi di carbonio.* È pure una regola generale che trova sempre la conferma nella esperienza, che *in una sostanza organica si ossida sempre di preferenza quell'atomo di carbonio, che è già legato all'ossigeno.*

Alcoli butilici = $C_4H_9.OH$. — Abbiamo già detto della esistenza di quattro isomeri rispondenti alle formule:

alcol primario normale (1-butanolo) — alcol secondario (2-butanolo) — alcol isobutilico (2-metil-1 propanolo) — alcol butilico terziario (2-metil-2 propanolo)

Aggiungiamo ora che l'alcol butilico primario normale si produce nella fermentazione che speciali fermenti inducono nella glicerina: è liquido di odore piuttosto piacevole, bolle a 116°,4; dà col pentacloruro di fosforo il cloruro di butile $C_3H_7.CH_2Cl$, che bolle a 77°,6, e per ossidazione l'aldeide butilica e l'acido butirrico normale.

L'alcol butilico secondario (2-butanolo), detto anche metiletilcarbinolo (*carbinolo* = alcol metilico), ha odore penetrante, e bolle a 99°; si ottiene dal butilène (C_4H_8); e con gli ossidanti produce metiletilacetone $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO$.

L'alcol isobutilico si produce in discreta quantità nella fermentazione del mosto ottenuto con la saccarificazione delle patate: bolle a 108°,5: ha odore spiacevole (spirito di patate); ossidandosi produce acido isobutirrico.

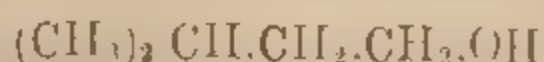
L'alcol butilico terziario, o trimetilcarbinolo, si trova in piccola quantità nello spirito di patate, si ottiene anche artificialmente dall'isobutilene e cristallizza alla temperatura ordinaria; i suoi cristalli fondono a 25°; bolle a 83°; gli ossidanti lo scindono in acido acetico ed acetone.

Tutti gli alcoli terziari si scindono per ossidazione in composti con minor numero di atomi di carbonio.

Alcoli amilici = $C_5H_{11}.OH$. — La teoria prevede la esistenza di otto isomeri nell'alcol amilico; ed infatti si conoscono appunto 8 alcoli corrispondenti alla formola $C_5H_{11}.OH$. Citeremo i tre più importanti:

Il primo deriva dal pentàno normale = C_5H_{12} ed è l'alcol amilico normale (pentanolo = $C_4H_9.CH_2.OH$ che bolle a 137°, e che per ossidazione progressiva fornisce prima valeraldeide, indi acido valerianico normale.

Il secondo è l'alcol isoamilico (3-metilbutanolo) o isobutilcarbinolo):

$$(CH_3)_2\,CH.CH_2.CH_2.OH$$

è il principale componente del così detto olio di patata (*fuselöl*) liquido oleoso, insolubile nell'acqua, che ha la densità di 0,825 e bolle a 131°,1.

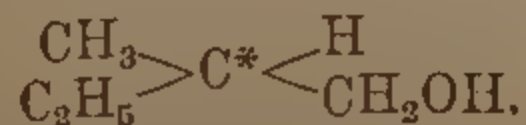
Il terzo $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}{>}CH.CH_2.OH$, bolle a 128°,7 ed è detto **alcol amilico attivo** (2 metilbutanolo) perchè è capace di far ruotare il piano della luce polarizzata. Si trova insieme al precedente nel *fuselöl*.

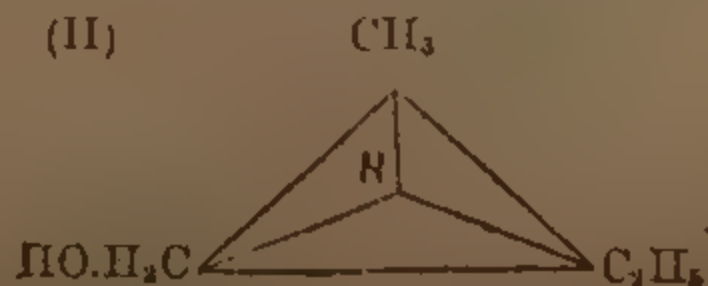
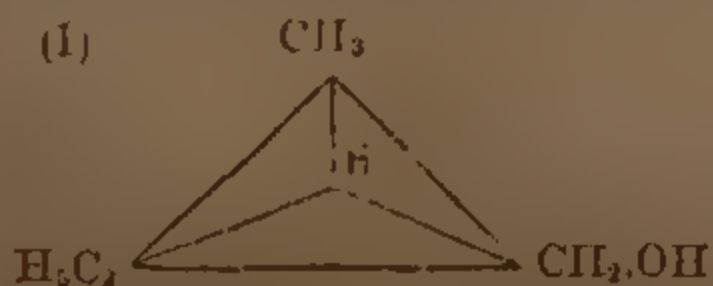
Le principali caratteristiche degli alcoli superiori si trovano a pag. 139.

21. Attività ottica dei composti organici. — Sopra l'ultima proprietà accennata per l'alcol amilico attivo (2-*metilbutanolo*) $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}{>}CH.CH_2.OH$ è necessario soffermarci alquanto, perchè tale proprietà ha servito assai in questi ultimi anni a dar nuovi criterî sulla costituzione dei composti organici.

Esistono veramente tre sostanze, diverse solo per qualche proprietà fisica, che hanno un comportamento chimico tale da meritare senza dubbio la formola riportata per l'alcol amilico attivo. Basti dire che tutte e tre dànno per ossidazione l'identico acido cui spetta la formola: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}{<}CH.CO.OH$ confermata per sintesi.

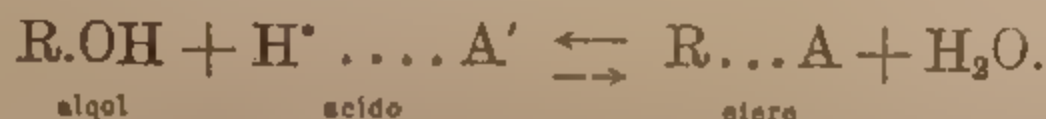
Ora la più evidente delle differenze fisiche esistente fra i tre alcoli amilici aventi la struttura sopra riportata è questa: che quando si fa passare un raggio di *luce polarizzata* attraverso di essi, questa luce è deviata *a destra* dal primo, *a sinistra* dal secondo e *non è deviata* dal terzo. Siamo in presenza dunque di tre sostanze chimicamente identiche, ma che differiscono per le proprietà fisiche, o come si dice più brevemente, di tre ***isomeri fisici*** o ***stereoisomeri***. Questo caso si ripete tutte le volte che una sostanza contiene *quattro gruppi atomici diversi collegati collo stesso atomo di carbonio*. Un atomo di carbonio in tali condizioni dicesi ***asimmetrico*** ed è, nella formola dell'alcol amilico attivo che qui riportiamo, segnato con asterisco:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}{>}C^{*}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{CH_2OH}.$$

Il caso di isomeria fisica (stereoisomeria) ora accennato non sarebbe spiegabile se ci figuriamo tutti i gruppi atomici, disposti attorno all'atomo di carbonio centrale, distribuiti su di un piano.

Ma se pensiamo invece che in realtà i legami di tali gruppi all'atomo del carbonio si effettuano nello spazio e che la loro direzione deve essere simmetrica, perchè non esistono differenze fra i quattro atomi d'idrogeno del metano, ci convinceremo che i quattro gruppi (CH_3),(C_2H_5),(CH_2OH) ed (H) dovranno trovarsi agli estremi dei 4 vertici di un tetraedro regolare, il cui centro è occupato dall'atomo di carbonio, come rappresenta lo schema sottoposto:

Osserviamo ora le figure (I e II) e si vede che esse non sono sovrapponibili, ma che l'una è l'*immagine speculare* dell'altra.

La terza forma isomera è una combinazione equimolecolare delle due forme precedenti e può essere scissa nei due isomeri attivi. Con ciò si spiega in maniera molto semplice l'esistenza di composti isomeri, i quali si differenziano tra loro soltanto nelle proprietà fisiche, e specialmente ottiche. (Vedi in seguito acido lattico, tartarico, asparagina, glucosio, ecc.)

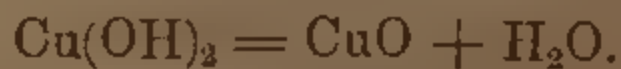
22. Eteri semplici, misti e composti. — Abbiamo già avuto occasione di notare che gli alcoli malgrado che contengano l'ossidrile, non hanno reazione alcalina come le basi inorganiche, che pure contengono lo stesso gruppo atomico. Ed abbiamo detto che ciò avviene perchè mentre le basi inorganiche (idrati metallici) hanno l'ossidrile allo stato ionico, gli alcoli non sono ionizzati neppure in soluzione, come lo prova il fatto che non conducono la corrente elettrica. Però a somiglianza delle basi possono gli alcoli unirsi agli acidi eliminando acqua; ed i composti che in tal modo si originano prendono il nome di ***eteri composti, eteri salini*** (o ***esteri***), per analogia ai sali che si formano in identiche condizioni delle basi:

$$\underset{\text{alcol}}{R.OH} + \underset{\text{acido}}{H^{\cdot} \dots A'} \rightleftarrows \underset{\text{etere}}{R \dots A} + H_2O.$$

Questi *eteri salini* risultano perciò dall'unione di un *alchile* (R) con un *radicale acido* (A). Siccome questa però non è una reazione che avvenga per semplice scambio di ioni come la corrispondente:

$$\underset{\text{base}}{M^{\cdot} \dots OH'} + \underset{\text{acido}}{H^{\cdot} \dots A'} = \underset{\text{sale}}{M^{\cdot} \dots A'} + H_2O$$

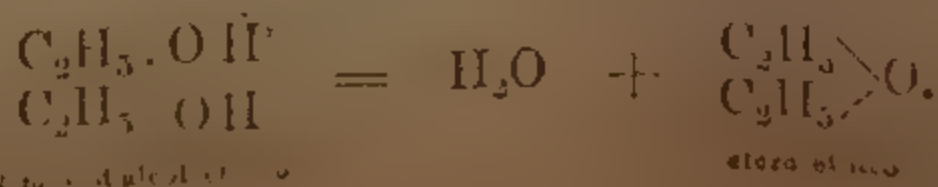
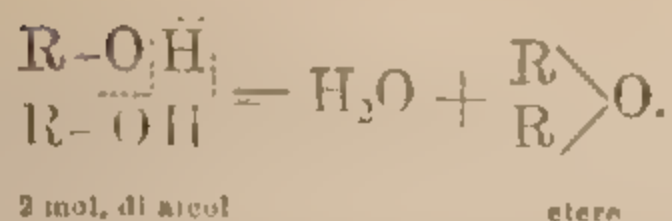
si verifica il fatto che la formazione degli eteri si effettua lentamente ed incompletamente, mentre la reazione fra acidi e basi avviene istantaneamente. La formazione degli eteri composti o altri chimici. fu studiata dapprima da Berthelot, poi da moltissimi *eterificazione* Fu riconosciuto in modo non dubbio che la reazione non è mai completa; ma resta sempre una piccola quantità di alcol e di acido inalterati, per quanto sia prolungata la reazione. Come stato finale si ha uno stato di equilibrio fra le quattro sostanze: alcol, acido, etere ed acqua, e la reazione è quindi *invertibile* come noi l'abbiamo sopra rappresentata.

Abbiamo visto che molte basi inorganiche perdono acqua formando gli ossidi corrispondenti. Così ad esempio:

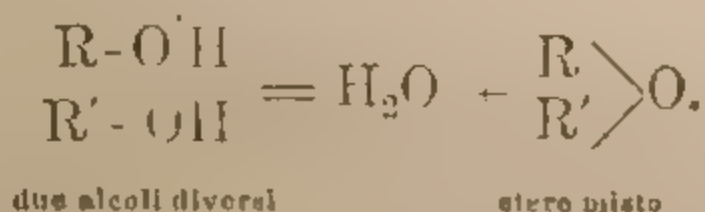
$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O.$$

Del pari avviene che da due molecole di un alcol può eliminarsi acqua ed il composto che si ottiene, prende pure il nome di ***etere*** (*semplice*):

$$\underset{\text{2 mol. di alcol etilico}}{\begin{matrix} C_2H_5.OH \\ C_2H_5.OH \end{matrix}} = H_2O + \underset{\text{etere etilico}}{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!O}.$$

Ed in generale:

$$\begin{matrix} R-O\vdots H \\ R-OH \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > O.$$

2 mol. di alcol — etere

Se l'eliminazione di acqua ha luogo fra due alcoli diversi, allora l'etere che ne risulta è formato da due diversi alchili riuniti ad un atomo di ossigeno e prende il nome di ***etere misto***:

$$\begin{matrix} R-OH \\ R'-OH \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > O.$$

due alcoli diversi — etere misto

23. **Eteri degli acidi minerali.** — Dicesi *eterificazione* la formazione di un etere composto da un alcol e un acido. L'azione dell'acido cloridrico gassoso sull'alcol metilico che, come abbiamo detto parlando di questo composto, dà luogo alla formazione di *cloruro di metile*, è un semplice esempio di eterificazione:

$$CH_3.OH + HCl \longrightarrow CH_3Cl + H_2O.$$

alcol metilico — cloruro di metile o etere metil-cloridrico

Analogamente per l'azione dell'acido nitrico sull'alcol metilico anidro si ottiene *nitrato metilico* o *etere metil-nitrico*:

$$CH_3OH + HO.NO_2 \longrightarrow CH_3.O.NO_2 + H_2O.$$

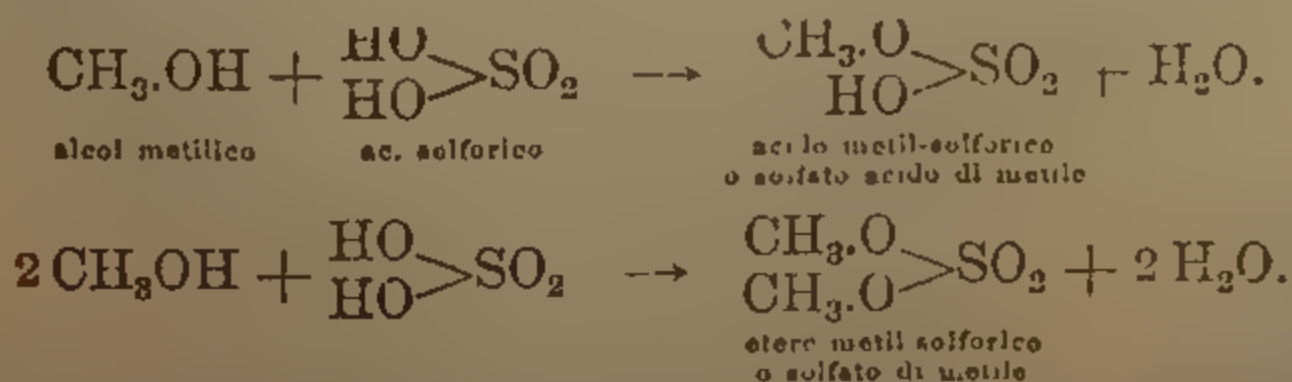
alcol metilico — ac. nitrico — nitrato metilico o etere metil-nitrico

Cogli acidi bibasici si formano due specie di eteri; *acidi* e *neutri*. Così si hanno due eteri dell'acido solforico:

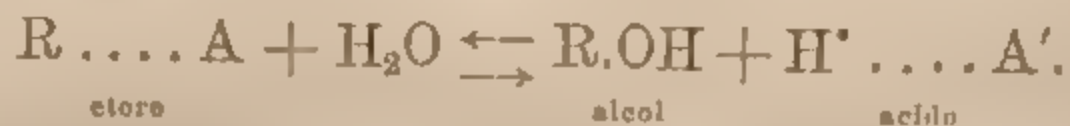
$$CH_3.OH + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > SO_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3.O \\ HO \end{matrix} > SO_2 + H_2O.$$

alcol metilico — ac. solforico — acido metil-solforico o solfato acido di metile

$$2\,CH_3OH + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > SO_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3.O \\ CH_3.O \end{matrix} > SO_2 + 2\,H_2O.$$

etere metil solforico o solfato di metile

Gli eteri acidi dell'acido solforico hanno speciale importanza e sono chiamati comunemente *acidi alchilsolforici*. Mescolando per esempio alcol etilico e acido solforico concentrato formasi *acido etilsolforico*. Siccome però restano sempre notevoli quantità di alcol etilico e acido solforico inalterati (come abbiamo sopra indicato), si può separare l'acido etilsolforico per mezzo dei suoi sali di bario, che a differenza dei corrispondenti solfati sono solubili. Sono ben noti gli eteri degli alcoli inferiori colla massima parte degli acidi minerali descritti nella prima parte di questo trattato. Gli eteri dell'acido cianico ed isocianico hanno speciale importanza per la preparazione di molti altri composti. Vedremo in seguito gli eteri che gli alcoli formano cogli acidi organici.

24. **Saponificazione degli eteri.** — Facendo bollire gli eteri con acidi diluiti od alcali, o scaldandoli con acqua ad alta temperatura, essi assorbono una molecola d'acqua e si scindono nell'alcol ed acido da cui sono formati. Questa decomposizione dicesi *saponificazione* perchè, come vedremo, ha grande analogia coll'operazione per mezzo della quale si preparano gli ordinari saponi. La reazione generale si può così rappresentare:

$$\underset{\text{etere}}{R \ldots . A} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{alcol}}{R.OH} + \underset{\text{acido}}{H^{\cdot} \ldots . A'}.$$

Infatti la saponificazione è la reazione inversa della eterificazione (v. § 22); la reazione è invertibile e anzi in pratica si raggiunge sempre (come abbiamo già detto) un determinato grado di equilibrio dipendente dalla temperatura, e dalla massa delle sostanze reagenti, nè si hanno quasi mai equilibri completi.

25. **Descrizione di alcuni eteri semplici.** — Descriviamo qui appresso alcuni dei più comuni eteri semplici e i loro modi di preparazione usuali:

Etere etilico $= C_4H_{10}O = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}> O$. — Questo derivato etilico è conosciuto anche col nome di *etere solforico*, perchè ottenuto scal-

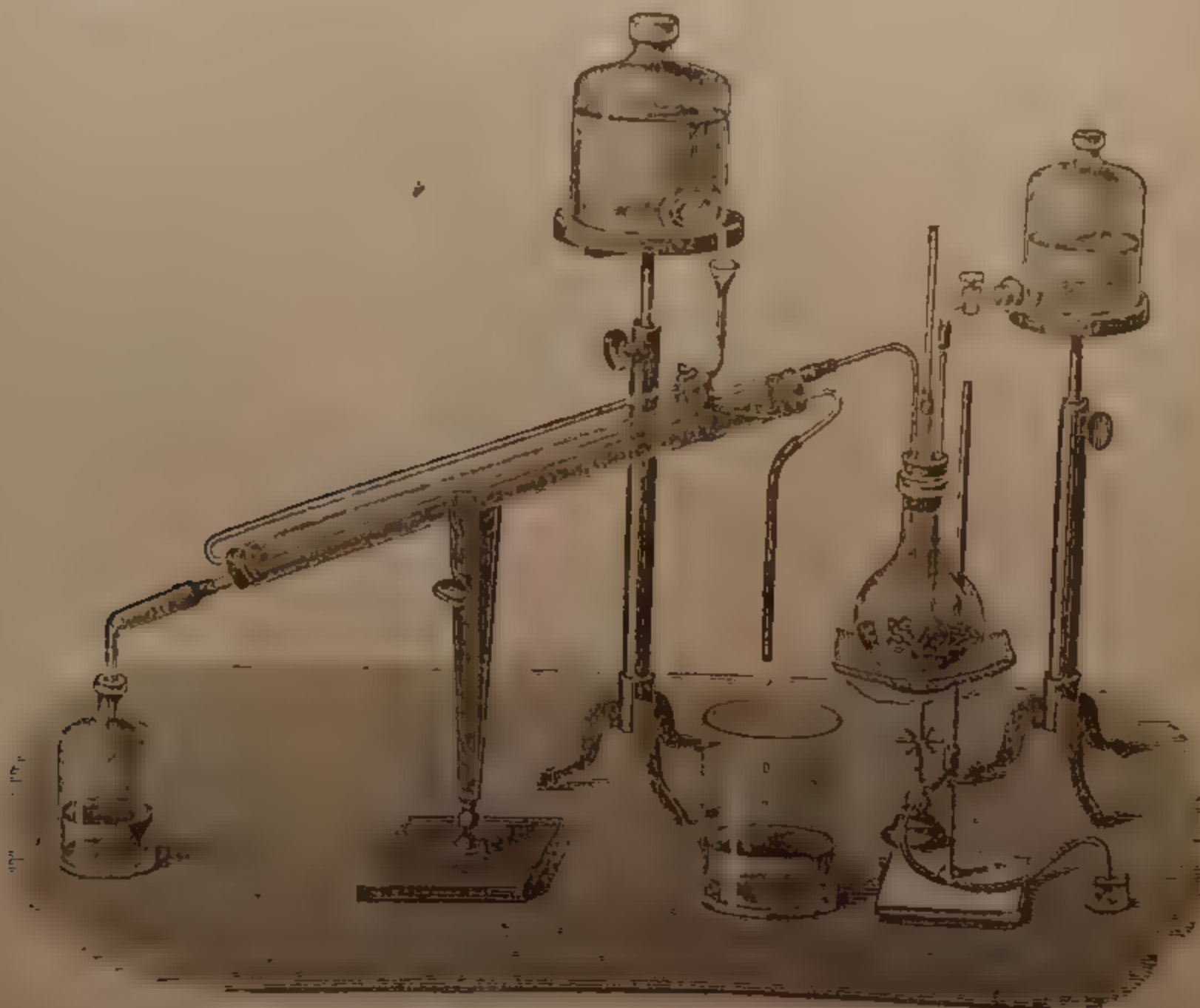



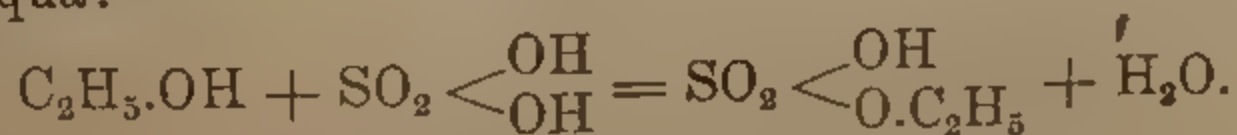
Fig. 193.

dando un miscuglio di alcol ed acido solforico; nome da abbandonarsi perchè improprio, non contenendo esso nessun resto della molecola dell'acido solforico.

Si pongano in un pallone tubulato (fig. 193) 100 parti di alcol a 95°, con 180 parti di acido solforico a 66° B^{e}; si agiti e si scaldi adagio adagio, su di un bagno di sabbia; se nella tubulatura del pallone si è adattato un termometro, si vedrà che, quando il miscuglio è giunto verso 140°, comincia a distillare etere, ed un poco di acqua. Facendo pervenire alcol, a goccia a goccia, dall'alto del pallone, di mano in mano che l'etere distilla, si ottiene nuovo etere, e in tal modo con la medesima quantità di acido solforico si può trasformare notevole quantità di alcol. Il liquido distillato si agita con la soluzione di un carbonato alcalino, e si rettifica sulla calce viva. Ritiene però ancora piccole quantità di acqua, che gli si tolgono rettificandolo un'ultima volta sul sodio metallico.

L'etere etilico è un liquido mobilissimo, di odore grato, molto più leggiero dell'acqua, la sua densità è = 0,736 a 0°; si solidifica a — 113° e bolle a 35°,4. Si scioglie poco nell'acqua, molto bene nell'alcol; è ottimo solvente delle resine, dei grassi, degli idrocarburi liquidi e solidi, ecc. All'aria brucia con fiamma luminosa, ed i suoi vapori mescolati con l'ossigeno ed anche con l'aria detonano. È soporifero e si adopera come anestetico, più lento nella sua azione del cloroformio.

Vediamo come si forma l'etere dall'alcol per mezzo dell'acido solforico: Quando si mescolano l'alcol e l'acido solforico alla temperatura ordinaria, il radicale alcolico C_2H_5 (etile) prende il posto di un atomo di idrogeno, si forma, come dicemmo, l'acido etisolforico mentre si produce acqua:

$$C_2H_5.OH + SO_2 <\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = SO_2 <\begin{matrix}OH\\O.C_2H_5\end{matrix} + H_2O.$$

Ma se l'acido etilsolforico si scalda a 140° insieme con alcol etilico, a questa temperatura il radicale etile C_2H_5, che è nella molecola dell'acido etilsolforico, sostituisce l'idrogeno dell'ossidrile dell'alcol; l'idrogeno spostato va a far parte dell'acido solforico, e per tal modo i due radicali etilici restano collegati per mezzo di un atomo di ossigeno, mentre si rigenera l'acido solforico:

$$C_2H_5.OH + SO_2 <\begin{matrix}OH\\O.C_2H_5\end{matrix} = SO_2 <\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}> O.$$

L'acido solforico rigenerato agisce successivamente sopra l'alcol, che si fa pervenire nell'apparecchio, e tosto ricomincia la serie dei fenomeni indicati.

Adunque, l'etere contiene due volte il radicale etile; difatti la grandezza molecolare di questo etere desunta dalla densità del suo vapore è = 74, e corrisponde alla formola $C_4H_{10}O$ ossia: $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}> O.$

L'etere fabbricato industrialmente dall'alcol denaturato del commercio viene impiegato, misto all'alcol medesimo, per carburare l'aria come la *gasolina* ed è anche indicato col nome industriale di *alcolene*. L'aria con esso carburata

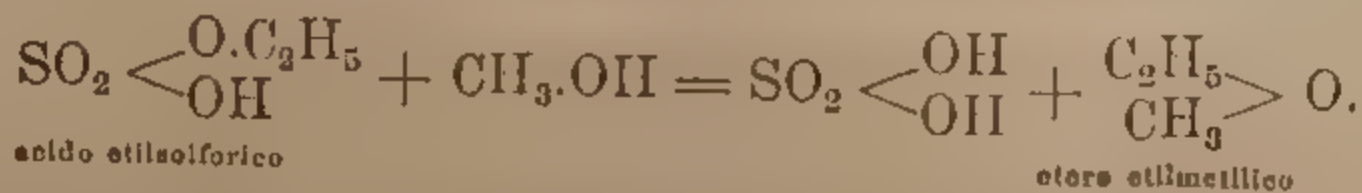
può servire per l'illuminazione colle reticelle Auer e per riscaldamento; è più costoso della gasolina, ma assai comodo nell'uso pratico.

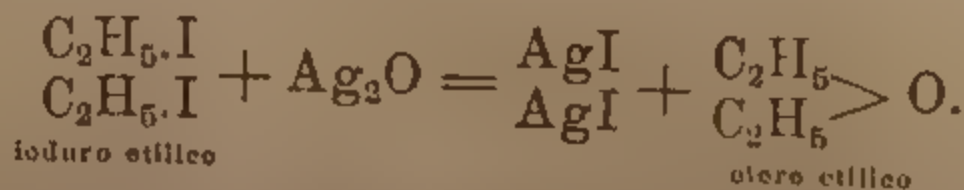
Etere metilico C_2H_6O (Metan-ossi-metano). — Anche l'alcol metilico (2 molecole) scaldato verso 140° con acido solforico (1 molecola), si cambia in un etere che è gassoso; ma compresso o raffreddato a −25°, liquefà e diviene un liquido mobilissimo, di odore speciale. Il peso specifico di questo gas è = 1,617 (aria = 1); moltiplicando 1,617 per 28,8 si ottiene il peso molecolare dell'etere metilico = 46,17: cosicchè la formola empirica di esso è: C_2H_6O = 46. Infine il modo di formazione assicura che nella molecola dell'etere metilico (a somiglianza di quella dell'etere etilico), si contiene due volte il radicale alcolico CH_3 (metile). La sua formola razionale è perciò $O<^{CH_3}_{CH_3}$. È quindi *isomero* dell'alcol etilico.

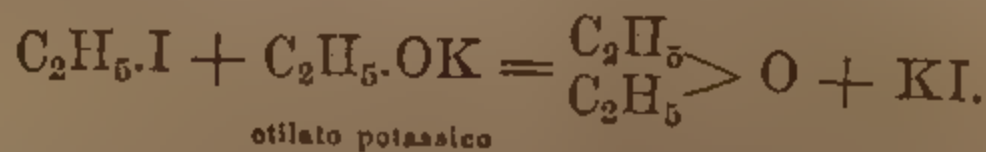
Gli eteri sono indicati nella nuova nomenclatura con i nomi degli idrocarburi che li compongono, uniti alla particella *ossi*.

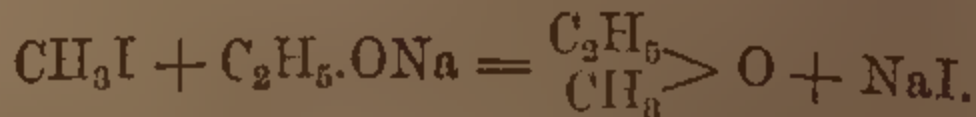
Etere dimetilico	$(CH_3\text{-}O\text{-}CH_3)$	= *Metan-ossi metano*
» etilamilico	$(C_5H_{11}\text{-}O\text{-}C_2H_5)$	= *Pentan-ossi-etano*
Anisolo	$(C_6H_5\text{-}O\text{-}CH_3)$	= *Benzen-ossi-metano.*

26. Metodi di preparazione e proprietà degli eteri. — Gli eteri semplici si ottengono, come abbiamo veduto, facendo reagire l'acido solforico a 140° con i respettivi alcoli; ma se per es. l'acido etisolforico si distilla con alcol metilico, allora si forma un etere misto:

$$\underset{\text{acido etilsolforico}}{SO_2<^{O.C_2H_5}_{OH}} + CH_3.OH = SO_2<^{OH}_{OH} + \underset{\text{etere etilmetilico}}{{}^{C_2H_5}_{CH_3}{>}O.}$$

Gli eteri semplici si ottengono pure col riscaldare l'ioduro, od altro derivato alogenico, del radicale alcolico corrispondente (2 molecole), con ossido di argento, il quale toglie l'iodio e dà ossigeno conforme l'equazione:

$$\underset{\text{ioduro etilico}}{{}^{C_2H_5.I}_{C_2H_5.I}} + Ag_2O = {}^{AgI}_{AgI} + \underset{\text{etere etilico}}{{}^{C_2H_5}_{C_2H_5}{>}O.}$$

Si preparano ancora facendo agire i predetti derivati alogenici con gli alcolati alcalini; come a modo di esempio:

$$C_2H_5.I + \underset{\text{etilato potassico}}{C_2H_5.OK} = {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}{>}O + KI.$$

Se, come in quest'ultimo caso, l'alcolato contiene lo stesso radicale alcolico del derivato alogenico, si ha l'etere semplice, ma se le due sostanze poste a reagire hanno in sè radicale alcolico differente, l'etere che ne risulta è un etere misto. Ad esempio, dall'ioduro metilico e dall'etilato sodico si ottiene l'etere metiletilico:

$$CH_3I + C_2H_5.ONa = {}^{C_2H_5}_{CH_3}{>}O + NaI.$$

Proprietà degli eteri. — Tutti gli eteri hanno densità molto minore dell'acqua, i termini inferiori sono molto volatili, quelli medî sono liquidi e gli omologhi superiori sono solidi e cristallini. Non

reagiscono a temperatura ordinaria cogli acidi nè cogli alcali; scaldati a temperatura elevata cogli idracidi si scindono in alcol e ioduro alchilico:

$$\underset{\text{etere}}{R\text{-}O\text{-}R'} + \underset{\text{ac. iodidrico}}{HI} = \underset{\text{alcol}}{R.OH} + \underset{\text{ioduro alchilico}}{R'I.}$$

L'*isomeria degli eteri* può dipendere dalla diversa posizione dell'ossigeno nella molecola, ovvero dalla ramificazione delle catene o dalle due cause insieme.

---

27. Alchili legati allo zolfo. — La sostituzione dello zolfo all'ossigeno che si effettua di frequente in moltissimi composti inorganici, avviene altrettanto facilmente fra i composti del carbonio. Così agli alcoli ed agli eteri, che possiamo considerare rispettivamente come derivati dall'acqua per sostituzione di uno o di entrambi gli atomi di idrogeno con radicali alchilici:

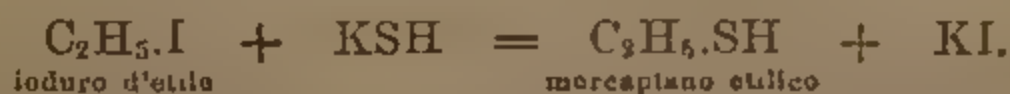
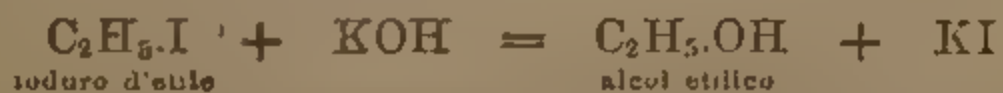
$$\underset{\text{acqua}}{H\text{-}O\text{-}H} \qquad \underset{\text{alcol}}{R\text{-}O\text{-}H} \qquad \underset{\text{etere}}{R\text{-}O\text{-}R'}$$

corrispondono composti che si possono ugualmente considerare derivati dall'idrogeno solforato H_2S, per identiche sostituzioni e si dicono ***mercaptani*** e ***tioeteri***.

$$\underset{\text{idrogeno solforato}}{H\text{-}S\text{-}H} \qquad \underset{\text{mercaptano}}{R\text{-}S\text{-}H} \qquad \underset{\text{tioetere}}{R\text{-}S\text{-}R'.}$$

La somiglianza di struttura dei mercaptani cogli alcoli possiamo desumerla dal fatto che, come si possono ottenere gli alcoli per azione di KOH su derivati alogenici degli idrocarburi, parimenti si ottengono i mercaptani per azione di solfidrato potassico KSH:

$$\underset{\text{ioduro d'etile}}{C_2H_5.I} + KOH = \underset{\text{alcol etilico}}{C_2H_5.OH} + KI$$

$$\underset{\text{ioduro d'etile}}{C_2H_5.I} + KSH = \underset{\text{mercaptano etilico}}{C_2H_5.SH} + KI.$$

Si ottengono anche per azione del pentasolfuro di fosforo sugli alcoli e per distillazione di un alchisolfato potassico con un solfidrato alcalino.

Come gli alcoli hanno un solo atomo di idrogeno sostituibile dai metalli, ed è quello legato all'ossigeno, i mercaptani hanno il solo atomo d'idrogeno legato allo zolfo, che può essere sostituito dai metalli e in tal modo si originano i *mercapturi* (da taluno chiamati anche *mercaptidi*):

$$\underset{\text{mercaptano etilico}}{C_2H_5.SH} + Na = \underset{\text{mercapturo sodico}}{C_2H_5.SNa} + H.$$

I mercapturi reagendo coi composti alogenici degli alchili, dànno origine ai *tioteri*:

$$\underset{\text{mercapturo sodico}}{C_2H_5.SNa} + \underset{\text{ioduro d'etile}}{C_2H_5.I} = \underset{\text{tiotere etilico}}{C_2H_5.S\text{-}C_2H_5} + NaI.$$

I mercaptani posseggono carattere acido in relazione all'acido solfidrico (H_2S), di cui si possono considerare derivati e si sciolgono perciò negli idrati alcalini, con cui formano mercapturi:

$$C_2H_5.SH + NaOH = C_2H_5.SNa + H_2O.$$

Il nome di mercaptani fu dato in origine a questi composti, che meglio si dovrebbero chiamare *tioalcoli*, per la facilità colla quale reagiscono coll'ossido di mercurio (*mercurium captans*). Sono in generale liquidi insolubili in acqua, senza colore, di odore agliaceo ripugnante, sensibile anche per quantità minime di questi composti. Formano mercapturi con moltissimi metalli, e assorbono l'ossigeno dell'aria convertendosi in disolfuri (es. $C_2H_5S.SC_2H_5$). Con ossido d'argento si ottiene la sostituzione inversa dell'ossigeno allo zolfo, e si ripristinano i corrispondenti alcoli.

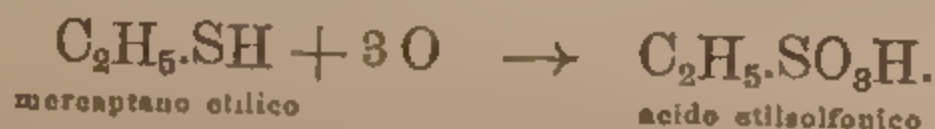
I tioteri possono ottenersi oltre che col metodo descritto anche facendo distillare i sali degli acidi alchilsolforici con solfuro potassico:

$$2\,C_2H_5.O.SO_2.OK + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2\,K_2SO_4.$$

Sono liquidi indifferenti, di odore ripugnante e insolubili in acqua; ossidati con acido nitrico dànno i *solfoossidi*; e per più energica ossidazione i *solfoni*:

$$\underset{\text{tioetere}}{R.S.R'} + O \longrightarrow \underset{\text{solfoossido}}{R.SO.R'} + O \longrightarrow \underset{\text{solfone}}{R.SO_2.R'}.$$

Acidi solfonici. — Per energica ossidazione dei mercaptani con acido nitrico si ottengono gli *acidi solfonici*:

$$\underset{\text{mercaptano etilico}}{C_2H_5.SH} + 3\,O \longrightarrow \underset{\text{acido etilsolfonico}}{C_2H_5.SO_3H}.$$

Poichè le reazioni che si ottengono da questo acido dimostrano che il gruppo alchilico è rimasto inalterato e che contiene un ossidrile, la sua formola di struttura è:

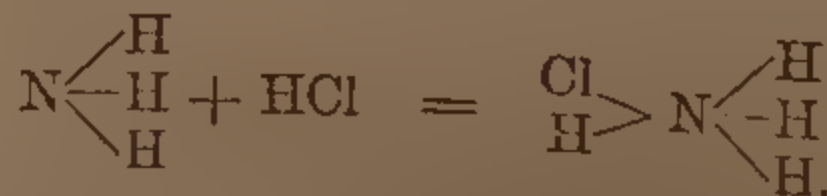
$$SO_2{<}{}^{OH}_{C_2H_5} \quad \text{(confronta acido clorosolforico, pag. 192).}$$

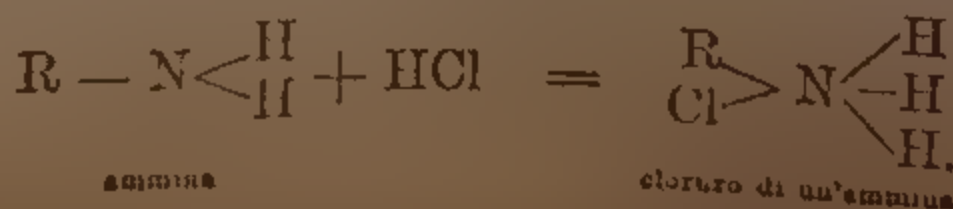
Gli acidi alchilsolfonici sono acidi forti, cristallini e molto solubili in acqua. Dai loro cloruri si ottengono gli *acidi solfinici* $C_nH_{2n+1}\text{-}SO_2H$.

Selenio e tellurio dànno pure composti organici analoghi a questi dello zolfo e dotati pur essi di odore ingrato.

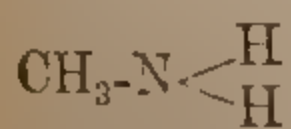
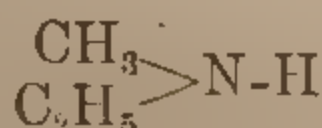
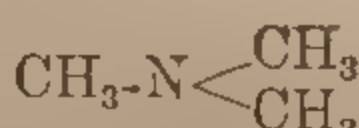
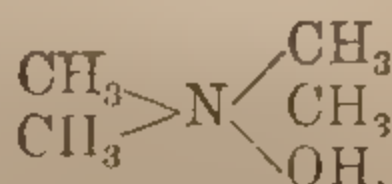
---

28. **Alchili legati all'azoto. Ammine.** — Si dicono *ammine* quei composti che si possono considerare come derivati dalla ammoniaca per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con residui di idrocarburi. Tali composti conservano la proprietà che possiede l'ammoniaca, di formare sali. Così come (v. pag. 180):

$$N{\lessgtr}\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix} + HCl = \begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}{>}N{\lessgtr}\begin{matrix}H\\H\\H.\end{matrix}$$

Altrettanto un'ammina qualunque ($R.NH_2$) dà, combinandosi collo stesso acido cloridrico (come con qualunque altro acido), un sale, mentre l'azoto da trivalente diviene pentavalente:

$$\underset{\text{ammina}}{R - N{<}^{H}_{H}} + HCl = \underset{\text{cloruro di un'ammina}}{\begin{matrix}R\\Cl\end{matrix}{>}N{\lessgtr}\begin{matrix}H\\H\\H.\end{matrix}}$$

E come la soluzione acquosa dell'ammoniaca contiene l'idrato $NH_4.OH$, così la soluzione acquosa di un'ammina $R.NH_2$ contiene l'idrato $RNH_3.OH$; anzi per molti composti contenenti 4 alchili al posto dei 4 atomi di idrogeno, questi idrati sono anche molto stabili e sono basi molto più energiche dell'ammoniaca, come può desumersi dalla conducibilità elettrica delle loro soluzioni.

29. **Nomenclatura e isomeria delle ammine.** — Le ammine si dicono *primarie*, *secondarie* e *terziarie* secondo che gli alchili sostituiscono uno, due o tre atomi di idrogeno. I composti corrispondenti all'idrato ammonico $NH_4.OH$, in cui i 4 atomi di idrogeno sono sostituiti da alchili, si dicono ***ammoni*** o *basi ammoniache quaternarie*. Si fa procedere il nome di ammina dal nome degli alchili costituenti, ad esempio:

$$CH_3\text{-}N{<}^{H}_{H} \qquad {}^{CH_3}_{C_2H_5}{>}N\text{-}H \qquad CH_3\text{-}N{<}^{CH_3}_{CH_3} \qquad {}^{CH_3}_{CH_3}{>}N{\begin{matrix} / CH_3 \\ - CH_3 \\ \backslash OH. \end{matrix}}$$

metil-ammina (ammina primaria) — metil-etil-ammina (ammina secondaria) — trimetil-ammina (ammina terziaria) — idrato di tetrametil-ammonio (base quaternaria)

L'isomeria nelle ammine può essere causata o dalla posizione o dalla ramificazione delle catene, come nell'esempio:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2 \qquad {}^{CH_3}_{CH_3}{>}CH.CH_2.NH_2$$

butil-ammina — isobutil-ammina

ovvero dai gruppi alchilici legati all'azoto (nel qual caso prende il nome di *metameria*):

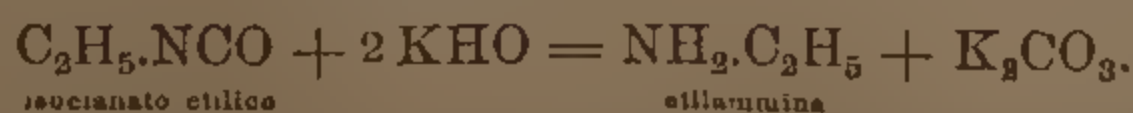
$$ {}^{C_3H_7}_{CH_3}{>}NH \qquad {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}{>}NH$$

metil-propil-ammina — dietil-ammina

ovvero dalle due cause insieme.

Dicesi dunque ***metameria*** quel caso speciale di isomeria in cui i composti isomeri non differiscono che per la specie degli alchili collegati allo stesso gruppo caratteristico (che nel caso presente è NH), dal quale dipendono principalmente i caratteri del composto.

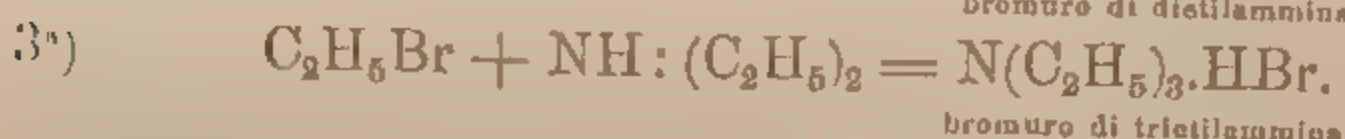
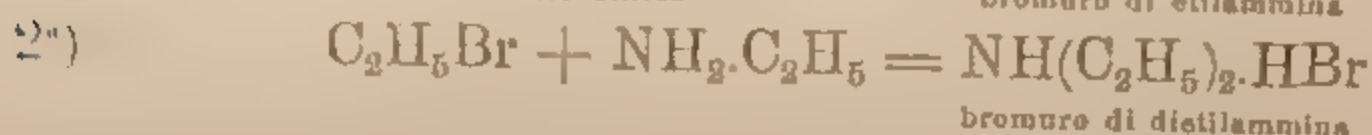
30. **Formazione delle ammine.** — A. Wurtz trovò (1849) che gli eteri isocianici, posti a reagire a temperatura elevata con idrato potassico, davano carbonato potassico ed un'ammina.

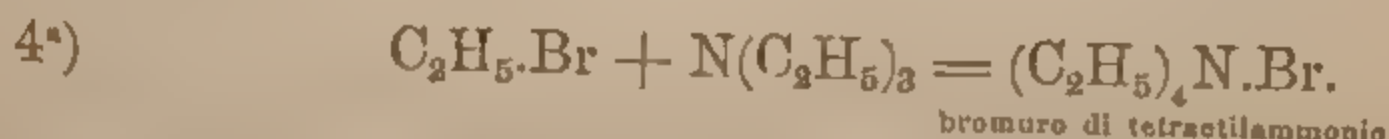
$$\underset{\text{isocianato etilico}}{C_2H_5.NCO} + 2\,KHO = \underset{\text{etilammina}}{NH_2.C_2H_5} + K_2CO_3.$$

W. Hoffmann, poco tempo dopo preparò le ammine facendo agire l'ammoniaca con i bromuri alcolici e mentre Wurtz aveva ottenuto soltanto le ammine primarie, le quali derivano dalla ammoniaca per la sostituzione di un solo atomo di idrogeno, egli scoprì le ammine secondarie e terziarie, e con ugual mezzo furono poi preparate anche le *basi quaternarie*.

Per mezzo delle tre equazioni che seguono viene succintamente sviluppato il passaggio dell'ammoniaca ad ammina primaria, poi ad ammina secondaria e terziaria:

1°) $$\underset{\text{bromuro etilico}}{C_2H_5Br} + NH_3 = \underset{\text{bromuro di etilammina}}{NH_2.C_2H_5.HBr}$$ [1]

2°) $$C_2H_5Br + NH_2.C_2H_5 = \underset{\text{bromuro di dietilammina}}{NH(C_2H_5)_2.HBr}$$

3°) $$C_2H_5Br + NH:(C_2H_5)_2 = \underset{\text{bromuro di trietilammina}}{N(C_2H_5)_3.HBr.}$$

Se poi l'ammina terziaria reagisce con un'altra molecola di un derivato alogenico degli idrocarburi, si forma una *base ammonica quaternaria*:

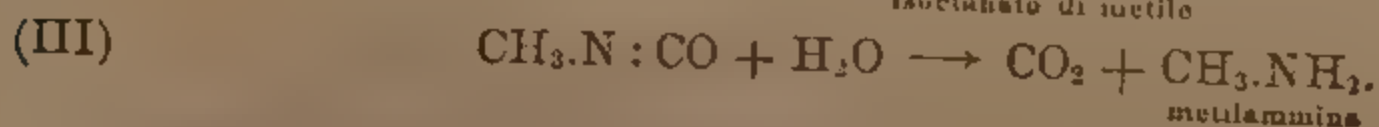
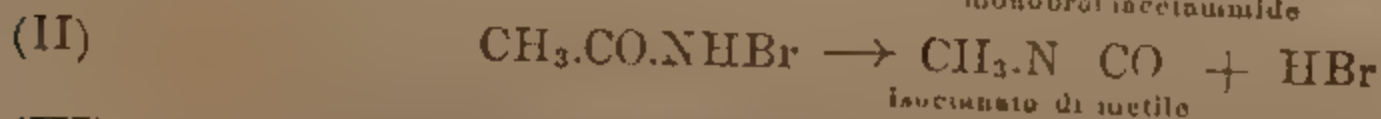
4°) $$C_2H_5.Br + N(C_2H_5)_3 = \underset{\text{bromuro di tetraetilammonio}}{(C_2H_5)_4N.Br.}$$

Vedremo in seguito come si possano ottenere questi composti anche con altri metodi, descrivendo alcune delle più comuni ammine.

31. **Descrizione di alcune ammine.** - ***Metilammina*** $= NH_2.CH_3$. È un gas scolorito, che si liquefà a — 6°; ha odore ammoniacale: 1 volume di acqua a 10° scioglie 1154 volumi di metilammina. Il suo cloridrato $= NH_2.CH_3.HCl$ cristallizza in lamine senza colore, deliquescenti.

Si prepara la metilammina distillando la acetammide (v. questa) con *cloruro di calce* (che svolge cloro) o con bromo in presenza di una base alcalina. Le reazioni che accadono in questo secondo caso si possono così rappresentare:

(I) $$\underset{\text{acetammide}}{CH_3.CO.NH_2} + Br_2 + KOH \longrightarrow \underset{\text{monobromacetammide}}{CH_3.CO.NHBr} + KBr + H_2O$$

(II) $$CH_3.CO.NHBr \longrightarrow \underset{\text{isocianato di metile}}{CH_3.N\ CO} + HBr$$

(III) $$CH_3.N:CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + \underset{\text{metilammina}}{CH_3.NH_2.}$$

Etilammina $= NH_2C_2H_5$. — È liquido senza colore, che bolle a 18°,7, miscibile nell'acqua in ogni rapporto: ha reazione alcalina, è caustica più dell'ammoniaca. Si prepara scaldando il nitrato d'etile con ammoniaca alcolica

$$\underset{\text{nitrato d'etile}}{C_2H_5.NO_3} + 2\,NH_3 = \underset{\text{etilammina}}{C_2H_5.NH_2} + \underset{\text{nitrato d'ammonio}}{NH_4.NO_3.}$$

Ha comportamento molto simile all'ammoniaca, scioglie però (in eccesso) l'idrato di alluminio, ciò che prova che è base più forte di quella.

Il suo cloridrato $= NH_2.C_2H_5.HCl$ forma lamine grandi, deliquescenti, fusibili a 80°. Come si vede i cloridrati, bromidrati (o cloruri e bromuri) di queste basi si formano, come i corrispondenti sali dell'ammoniaca e dell'idrazina, per addizione diretta cogli acidi.

---

[1] Dal sale di un'ammina si ottiene l'ammina stessa per azione degli idrati alcalini, come dai sali ammonici si ottiene l'ammoniaca

$$NH_2.C_2H_5.HBr + KOH = NH_2.C_2H_5 + KBr + H_2O.$$

Le ammine superiori prestano numerosi casi di isomeria. Infatti si hanno fra le altre:

la *propilammina*	$= NH_2.C_3H_7$	che bolle a	$+ 49^0$
la *isopropilammina*	= »	»	$+ 32^0$
la *butillammina*	$= NH_2.C_4H_9$	»	$+ 76^0$
la *isobutillammina*	=	»	$+ 63^0$
la *-2-dimetil-etilammina*	=	»	$+ 43^0$.

Tre le ammine secondarie citeremo le seguenti:

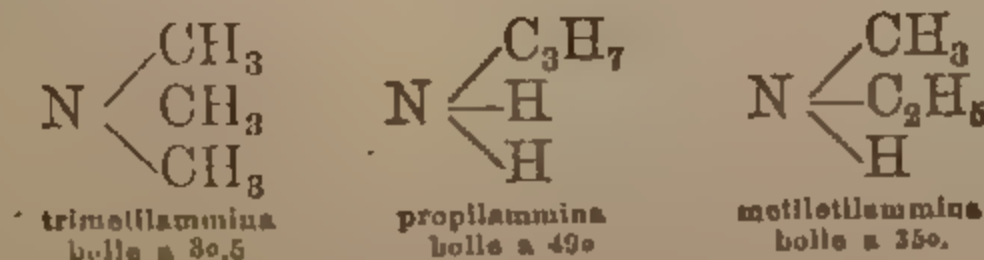
la *dimetilammina*	$= NH(CH_3)_2$,	gas che liquefà a	$+ 7^0,2$
la *dietilammina*	$= NH(C_2H_5)_2$,	liquido che bolle a	$+ 56^0$
la *di-n-propilammina*	$= NH(C_3H_7)_2$,	» » » »	$+ 110^0$.

Delle ammine terziarie basterà dare pure qualche esempio.

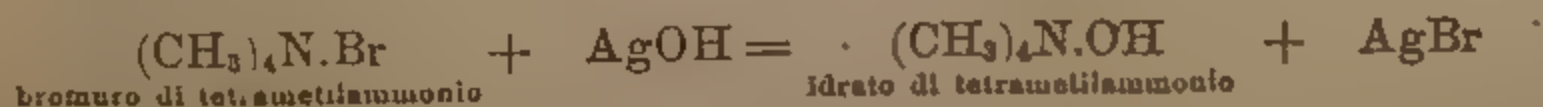
La ***trimetilammina*** $= N(CH_3)_3$ esiste in molte piante (*Chenopodium vulvaria*, *Arnica* ecc.) trovasi anche nella salamoia delle aringhe; è un gas di odore sgraditissimo, che diviene liquido a $+ 3^0,5$. Essa è isomera con la propilammina, e con la metiletilammina.

Infatti:

$$N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \qquad N \begin{cases} C_3H_7 \\ H \\ H \end{cases} \qquad N \begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \\ H \end{cases}$$

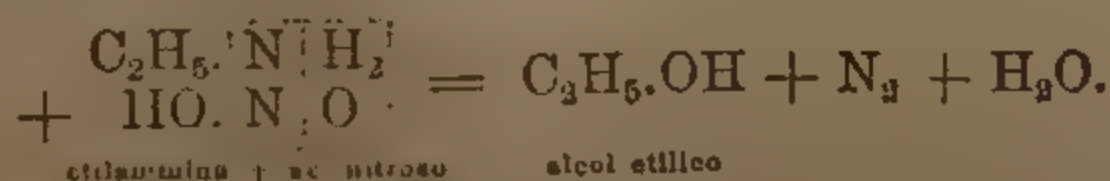
trimetilammina bolle a 3°,5 — propilammina bolle a 49° — metiletilammina bolle a 35°.

La *trietilammina* $= N(C_2H_5)_3$ bolle a 89° ed è poco solubile in acqua.

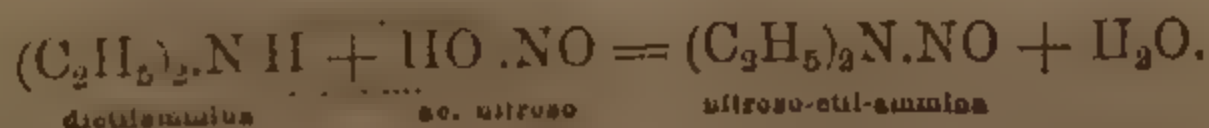
L'*idrato di tetraetilammonio* si ottiene trattando il corrispondente bromuro o ioduro con ossido d'argento umido:

$$\underset{\text{bromuro di tetrametilammonio}}{(CH_3)_4N.Br} + AgOH = \underset{\text{idrato di tetrametilammonio}}{(CH_3)_4N.OH} + AgBr$$

è massa cristallina, bianca, igroscopica, che viene scissa dal calore in trimetilammina e alcol metilico:

$$(CH_3)_4N.OH = (CH_3)_3N + CH_3.OH.$$

32. Proprietà delle ammine. — Le ammine primarie, secondarie e terziarie possono esser distinte le une dalle altre per il diverso comportamento coll'acido nitroso. Le ammine primarie dànno l'alcol corrispondente e sviluppano azoto:

$$\underset{\text{etilammina + ac. nitroso}}{\begin{matrix} C_2H_5.NH_2 \\ + HO.N.O \end{matrix}} = \underset{\text{alcol etilico}}{C_2H_5.OH} + N_2 + H_2O.$$

Le ammine secondarie dànno con acido nitroso le *nitrosoammine*:

$$\underset{\text{dietilammina}}{(C_2H_5)_2.NH} + \underset{\text{ac. nitroso}}{HO.NO} = \underset{\text{nitroso-etil-ammina}}{(C_2H_5)_2N.NO} + H_2O.$$

Le nitrosoammine sono liquidi oleosi, gialli, insolubili in acqua, che distillano indecomposti e sono volatili anche con vapor d'acqua.

Le ammine terziarie non sono in generale attaccate dall'acido nitroso; qualche volta però viene eliminato uno dei loro gruppi alchilici e allora si forma la nitroso-ammina della ammina secondaria in tal modo formatasi.

Le basi ammoniche quaternarie formate da 4 diversi alchili contengono un atomo di *azoto asimmetrico* e di esse, come dei composti contenenti *carbonio asimmetrico*, si hanno tre isomeri fisici.

33. Composti analoghi alle ammine. - Fosfine. - Analoghe alle ammine sono le fosfine le quali discendono da PH_3, nello stesso modo che le ammine provengono da NH_3. Sono basi volatili poco solubili nell'acqua: le quali a contatto dell'aria si ossidano, e spontaneamente possono incendiarsi. Anche le fosfine possono essere primarie, secondarie e terziarie, come ad esempio.

Metil-fosfina $CH_3.PH_2$ gas che bolle a -14°.
Dimetil-fosfina $(CH_3)_2PH$ liquido che bolle a 25°.
Trimetil-fosfina $(CH_3)_3P$ liquido che bolle a 40°.

Tutte le fosfine dànno luogo a composti simili a quelli derivati dalle ammine, comprese le basi fosfoniche quaternarie; come ad es.: l'idrato di tetraetilfosfonio $P.(C_2H_5)_4.OH$. Sono facilmente ossidabili ad acidi fosfinici

$$\underset{\text{metil-fosfina}}{\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\!\geqslant\!P} \xrightarrow{O} \underset{\text{ac. monometil-fosfinico}}{\begin{matrix}CH_3\\(HO)_2\end{matrix}\!\geqslant\!P=O}; \quad \underset{\text{dimetil-fosfina}}{\begin{matrix}(CH_3)_2\\H\end{matrix}\!\geqslant\!P} \xrightarrow{O} \underset{\text{ac. dimetil-fosfinico}}{\begin{matrix}(CH_3)_2\\(HO)\end{matrix}\!\geqslant\!P=O}.$$

Arsine. — Le arsine sono pure sostanze analoghe alle ammine, nelle quali l'arsenico tiene il luogo dell'azoto, e similmente derivano da AsH_3 per sostituzione dell'idrogeno con radicali alcolici. Le arsine primarie e secondarie H_2AsCH_3 ed $HAs(CH_3)_2$ si ottengono per riduzione ($Zn + HCl$) dell'acido mono- e dimetil-arsinico $(CH_3).H.As.OH$ e $(CH_3)_2As.OH$.

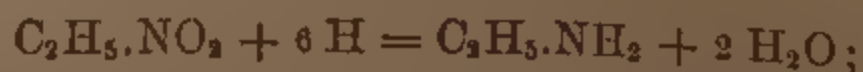
Le arsine terziarie si hanno per azione di zinco-alchili su $AsCl_3$; le basi arsoniche quaternarie hanno spiccate proprietà basiche.

Si hanno pure **stibine** e **bismutine**, che sono analoghi derivati dell'antimonio e del bismuto.

34. Nitroderivati. — Diconsi nitroderivati quei composti contenenti il gruppo NO_2, *l'azoto del quale è direttamente collegato al carbonio*: il gruppo NO_2, prende il nome di *nitro*, o gruppo nitrico. I nitroderivati degli idrocarburi si ottengono quando si faccia agire un ioduro alchilico sul nitrato d'argento:

$$\underset{\text{ioduro etilico}}{C_2H_5.I} + AgNO_2 \rightarrow \underset{\text{nitro-etano}}{C_2H_5.NO_2} + AgI.$$

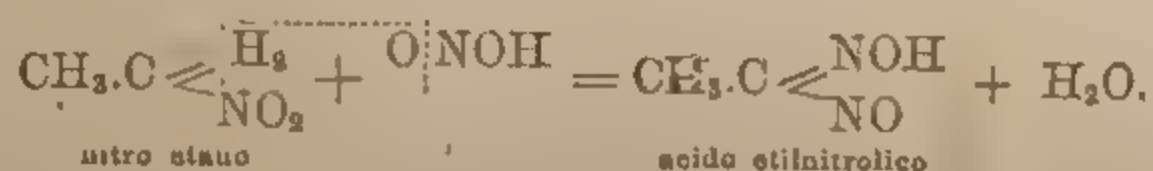
Veramente facendo agire l'ioduro di etile sul nitrito d'argento si ottengono contemporaneamente due isomeri, corrispondenti alla formola $C_2H_5NO_2$, che si possono facilmente separare per distillazione, poichè il primo bolle a $+17^\circ$ ed il secondo a $113^\circ,5$. Il primo di questi composti per azione della potassa caustica è scisso in acido nitroso ed alcol e perciò deve considerarsi come un etere dell'acido nitroso (nitrito di etile) rispondente alla formola $C_2H_5.O.NO$; mentre il secondo composto bollente a $113^\circ,5$ non ha azione sulla potassa caustica ed è convertito dall'idrogeno nascente nella corrispondente ammina; per cui gli spetta la formola $C_2H_5.NO_2$ che spiega la reazione:

$$C_2H_5.NO_2 + 6\,H = C_2H_5.NH_2 + 2\,H_2O;$$

poichè abbiamo visto che nelle ammine l'azoto è direttamente legato al carbonio.

Si denominano questi composti preponendo al nome dell'idrocarburo da cui derivano, il prefisso *nitro*. Le *nitroparaffine* sono liquidi incolori di odore etereo, che distillano senza decomporsi; i primi ter-

mini sono alquanto solubili in acqua. È rimarchevole la proprietà dei nidroderivati delle paraffine di aver un atomo d'idrogeno sostituibile dai metalli alcalini. Da una soluzione alcolica di nitro-etano, per aggiunta di etilato sodico può precipitarsi, ad esempio, il composto $C_2H_4NaNO_2$ (*sodio-nitro-etano*). Per questa proprietà sono detti ***pseudoacidi.***

Caratteristico è il comportamento dei nitrocomposti con acido nitroso, che permette di distinguere tra loro i nitroderivati, primari, secondari e terziari. La reazione si fa aggiungendo nitrito sodico alla soluzione alcalina del nitrocomposto e acidificando con acido solforico diluito. I nitroderivati primari dànno un acido *alchilnitrolico*:

$$\underset{\text{nitro etano}}{CH_3.C{<}^{H_2}_{NO_2}} + O{:}NOH = \underset{\text{acido etilnitrolico}}{CH_3.C{<}^{NOH}_{NO}} + H_2O.$$

Gli acidi alchilnitrolici sciolti in alcali dànno composti salini di color rosso-sangue, reazione che è per essi caratteristica.

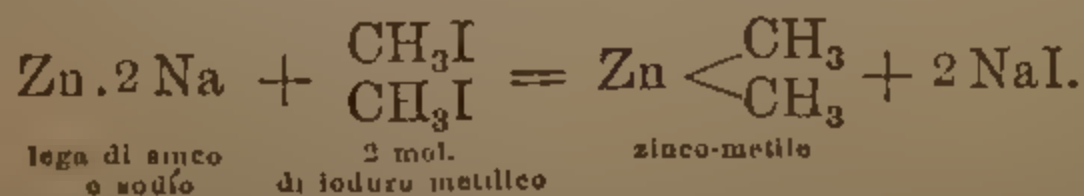
I nitro derivati secondari dànno gli *pseudonitroli*, composti contenenti il gruppo $= C {<}^{NO}_{NO_2}$ quando vengono trattati in egual modo:

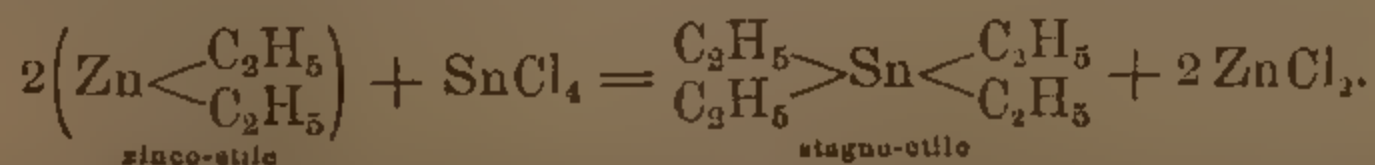
$$\underset{\text{nitropropano secondario}}{{}^{CH_3}_{CH_3}{>}C{<}^{H}_{NO_2}} + HO{:}NO = \underset{\text{propilseudonitrolo}}{{}^{CH_3}_{CH_3}{>}C{<}^{NO}_{NO_2}} + H_2O.$$

Gli pseudonitroli sono sostanze solide cristalline, incolori, che allo stato fuso o in soluzione hanno intensa colorazione bleu, che serve a caratterizzarli.

I nitroderivati terziarî, non reagiscono con acido nitroso.

35. **Alchili legati ai metalli** (*composti alchilmetallici*). — I radicali C_nH_{2n+1} che abbiamo chiamati *alchili* sono capaci di collegarsi direttamente con alcuni metalli, appartenenti ai primi gruppi del sistema periodico. Questi composti furono anche chiamati *organometallici*; nome improprio perchè troppo generico e che converrebbe ugualmente bene a tutti i composti organici contenenti un metallo. Si ottengono facendo agire alcune leghe ed amalgame sui derivati alogenici degli alcoli:

$$\underset{\text{lega di zinco e sodio}}{Zn.2\,Na} + \underset{\text{2 mol. di ioduro metilico}}{{}^{CH_3I}_{CH_3I}} = \underset{\text{zinco-metile}}{Zn{<}^{CH_3}_{CH_3}} + 2\,NaI.$$

Un composto alchilmetallico si può convertire in un altro mercè il corrispondente cloruro metallico: per es. lo zinco-etile si può trasformare nello stagno-etile per mezzo del cloruro stannico:

$$2\Big(\underset{\text{zinco-etile}}{Zn{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5}}\Big) + SnCl_4 = \underset{\text{stagno-etile}}{{}^{C_2H_5}_{C_2H_5}{>}Sn{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5}} + 2\,ZnCl_2.$$

Come apparisce dalle formole dello zinco-metile, e dello stagno-etile, le affinivalenze del metallo vengono soddisfatte intieramente dai radicali alcolici. È anzi questo un mezzo per determinare la valenza dei metalli, che non si combinano direttamente coll'idrogeno.

Zinco-metile $= Zn(CH_3)_2$ (*dimetano-zinco*). — È il più importante composto di questa categoria. Si ottiene secondo l'equazione

sopra riportata, facendo agire l'ioduro metilico con lo zinco, o con la lega di zinco e sodio, in un apparecchio a riflusso ripieno di anidride carbonica e chiuso per mezzo di valvola a mercurio. Quando non si condensa più ioduro metilico nella parte fredda dell'apparato, si procede alla distillazione.

Lo zinco-metile, o *metiluro di zinco*, è il liquido mobile, rifrangente che bolle a 46°: all'aria s'incendia, e brucia con bella fiamma verde-azzurrognola. L'acqua ed anche la sola umidità basta a scomporlo e a svolgerne metàno:

$$Zn(CH_3)_2 + 2\,H_2O = Zn(OH)_2 + 2\,CH_4.$$

Il sodio lo trasforma nel composto: $NaCH_3.Zn(CH_3)_2$, da cui non si può separare il sodio-metile; ma facendo sopra questo agire l'anidride carbonica il composto sodico si converte in acetato: nel qual caso col sodio-metile si consegue la sintesi dell'acido acetico:

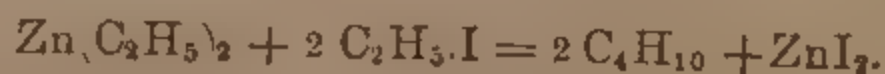
$$NaCH_3 + CO_2 = CH_3.CO.ONa.$$

Mercurio metile (*dimetano-mercurio*) = $Hg(CH_3)_2$. — Si forma facendo agire il mercurio oppure un'amalgama, con ioduro metilico.

È liquido che bolle a 95°; ha il peso specifico = 3,069. I suoi vapori hanno odore piacevole e sono venefici; non s'incendia spontaneamente all'aria;

Zinco-etile (*dietano-zinco*) = $Zn(C_2H_5)_2$. — Liquido rifrangente: bolle a 118°; ha cattivo odore: all'aria si accende. La sua soluzione eterea assorbe ossigeno, e si muta in etilato di zinco, $Zn(O.C_2H_5)_2$. L'acqua lo scompone svolgendo etàno = C_2H_6 (v. questo).

Scaldando zinco-etile con ioduro etilico, si forma butàno = C_4H_{10}: esempio importantissimo di sintesi dei carburi della serie C_nH_{2n+2}.

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2\,C_2H_5.I = 2\,C_4H_{10} + ZnI_2.$$

Mercurio-etile (*dietano-mercurio*) = $Hg(C_2H_5)_2$. — Liquido che bolle a 159°.

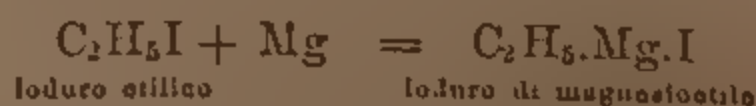
Alluminio-etile (*trietano-alluminio*) = $Al(C_2H_5)_3$. — Bolle a 194°.

Il **trimetilarsenico** $As(CH_3)_3$ e il trietilarsenico sono liquidi difficilmente solubili in acqua.

Il **cacodile** $(As_2(CH_3)_4$ è liquido puzzolente, insolubile in acqua, che distilla a 170°.

Il radicale — $As<^{CH_3}_{CH_3}$ monovalente è detto pure *cacodile* e di esso si conoscono molti derivati: così l'*ossido di cacodile* $[(CH_3)_2As]_2O$ che si ottiene distillando As_2O_3 con acetato potassico; l'acido cacodilico $(CH_3)_2AsO.OH$ cristallino, solubile in acqua, inodoro e velenoso.

I composti alchimetallici del magnesio si ottengono facendo agire il metallo in polvere sulle soluzioni eteree degli alogeno-alchilici (Grignard): essi diconsi alogeno magnesio alchili:

$$\underset{\text{ioduro etilico}}{C_2H_5I + Mg} = \underset{\text{ioduro di magnesioetile}}{C_2H_5.Mg.I}$$

Questi composti del magnesio hanno grande importanza per la sintesi dei composti del carbonio.

Consimili combinazioni formano il berillio, il cadmio, il piombo, ecc. con i radicali alcolici.

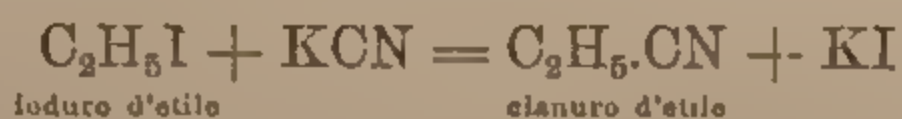
È degno di nota il fatto che i metalli capaci di combinarsi agli alchili appartengono non solo ai primi 5 gruppi del sistema periodico, ma nei grandi periodi godono di questa proprietà solo i termini della 2ª serie (con carattere elettronegativo). Così ad esempio del gruppo del carbonio, formano composti

alchilici gli elementi: carbonio, silicio, germanio, stagno e piombo [illegible] noti fra gli altri:

Silicio tetraetile	$Si(C_2H_5)_4$
Ioduro trietilstannico	$ISn(C_2H_5)_3$
Piombo-tetrametile	$Pb(CH_3)_4$
Piombo tetraetile	$Pb(C_2H_5)_4$
Cloruro di piombotrietile	$PbCl(C_4H_5)_3$.

36. **Nitrili ed isonitrili.** — Nell'acido cianidrico H.C:N l'idrogeno può essere sostituito (oltre che dai metalli) anche dai gruppi alchilici. Tali composti contenenti il radicale -C:N che si possono considerare come eteri dell'acido cianidrico, diconsi *cianuri alchilici* (ad esempio: $CH_3.CN$ *cianuro di metile*, $C_2H_5.CN$ *cianuro d'etile*) o più generalmente ***nitrili.***

Si possono ottenere distillando a secco gli ioduri alchilici col cianuro di potassio:

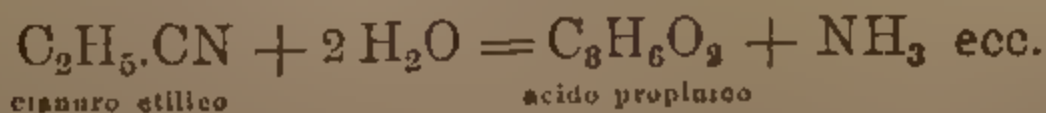
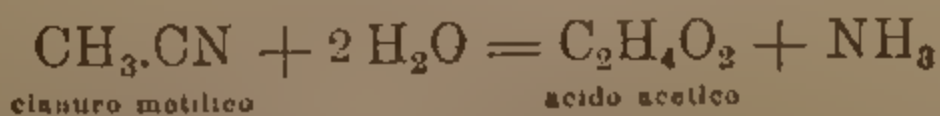
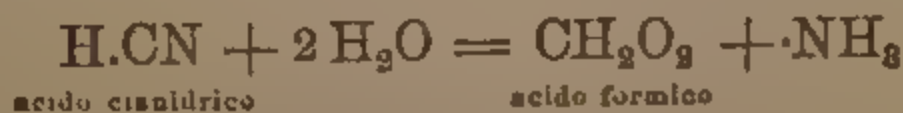
$$\underset{\text{ioduro d'etile}}{C_2H_5I} + KCN = \underset{\text{cianuro d'etile}}{C_2H_5.CN} + KI$$

od anche distillando a secco alchisolfato potassico con cianuro di potassio o con prussiato giallo:

$$SO_2{<}^{OC_2H_5}_{OK} + KCN = SO_2{<}^{OK}_{OK} + C_2H_5.CN.$$

Sono liquidi di odore caratteristico, di peso specifico poco minore dell'acqua, che, *scaldati con acidi o con alcali si trasformano in acidi con ugual numero di atomi di carbonio.* Questa reazione è di sommo interesse:

$$\underset{\text{acido cianidrico}}{H.CN} + 2\,H_2O = \underset{\text{acido formico}}{CH_2O_2} + NH_3$$

$$\underset{\text{cianuro metilico}}{CH_3.CN} + 2\,H_2O = \underset{\text{acido acetico}}{C_2H_4O_2} + NH_3$$

$$\underset{\text{cianuro etilico}}{C_2H_5.CN} + 2\,H_2O = \underset{\text{acido propionico}}{C_3H_6O_2} + NH_3 \text{ ecc.}$$

Perciò i *cianuri alchilici*, vengono anche detti *nitrili* dell'acido a cui dànno origine, così il cianuro etilico è detto *proprionitrile*, il cianuro metilico *acetonitrile*, e l'acido cianidrico *formonitrile*. La reazione dei nitrili coll'acqua è detta *saponificazione dei nitrili*. Si comprende come questa reazione abbia grandissima importanza nella *sintesi organica*, quando si pensi che da un composto con *n* atomi di carbonio è facile preparare il corrispondente cianuro, che alla sua volta si può facilmente trasformare in un acido con $n + 1$ atomi di carbonio.

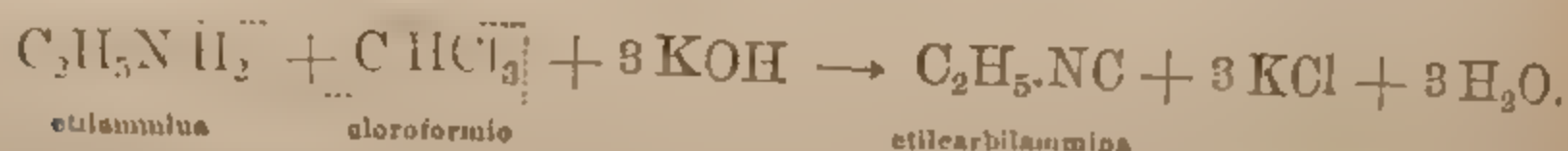
Carbilammine o ***isonitrili.*** — Per azione dell'ioduro d'etile sul cianuro potassico oltre al *proprionitrile* $C_2H_5.CN$, liquido che bolle a 97°, si ottiene anche un composto isomero $C_2H_5.NC$ che bolle a 82° e dicesi *etilcarbilammina*.

Dobbiamo ammettere che in esso l'ultimo atomo di carbonio non sia direttamente collegato agli altri, perchè unendosi coll'acqua forma

acido formico ed etilammina:

$$\underset{\text{etilcarbilammina}}{C_2H_5.NC} + 2\,H_2O \rightarrow \underset{\text{etilammina}}{C_2H_5.NH_2} + \underset{\text{acido formico}}{CH_2O_2}.$$

Nella preparazione dei nitrili coi metodi indicati si ottengono sempre oltre a quelli, anche dei composti isomeri, cui deve attribuirsi la formola R.NC, e diconsi *carbilammine* o *isonitrili*. Questi si ottengono anche dalle ammine primarie per azione del cloroformio e della potassa caustica:

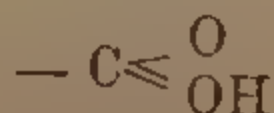
$$\underset{\text{etilammina}}{C_2H_5NH_2} + \underset{\text{cloroformio}}{CHCl_3} + 3\,KOH \longrightarrow \underset{\text{etilcarbilammina}}{C_2H_5.NC} + 3\,KCl + 3\,H_2O.$$

Sono liquidi di odore intenso, disgustoso, assai resistenti agli alcali. Per azione degli acidi si combinano con due molecole d'acqua e dànno l'ammina corrispondente ed acido formico. Con l'acido cloridrico in soluzione eterea dànno composti di addizione instabili del tipo:

$$2\,CH_3.NC.\,3\,HCl,$$

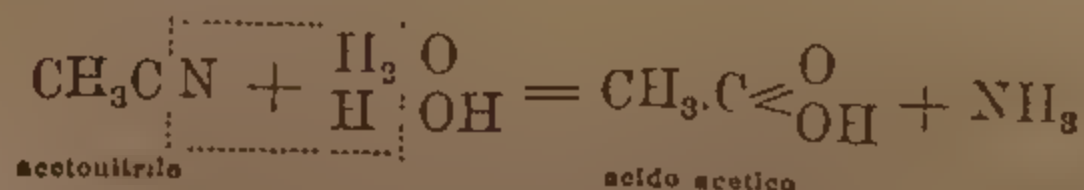
posseggono perciò debole reazione basica.

---

37. Acidi. — Tutti i composti del carbonio che godono delle proprietà caratteristiche degli acidi (vedi pag. 75 e 115) hanno un gruppo atomico caratteristico

$$-C\leqslant^{O}_{OH}$$

che è detto ***carbossile.***

Abbiamo visto che possono prodursi gli acidi per la *saponificazione dei nitrili* e ciò è prova della costituzione del gruppo carbossilico:

$$\underset{\text{acetonitrile}}{CH_3CN} + \begin{matrix} H_2 & O \\ H & OH \end{matrix} = \underset{\text{acido acetico}}{CH_3.C\leqslant^{O}_{OH}} + NH_3$$

poichè tale reazione si compie per la separazione dell'azoto dal carbonio del gruppo -(CN).

Si ottengono gli acidi anche per ossidazione energica degli alcoli primarî ed anche ciò conferma la costituzione del carbossile, quando

Esercizi e problemi. — *a)* Scrivere tutte le formole di struttura degli 8 alcoli amilici.

b) Quali sono le formole dei composti metameri ed isomeri dell'etere propiletilico?

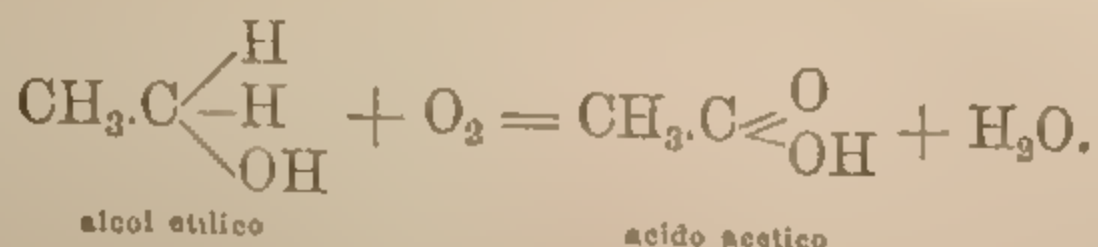
c) Quali composti si otterranno trattando la n-propilammina e la metiletilammina con acido nitroso?

d) Quanto bromo contengono 100 p. dei bromuri di etilammina, dietilammina, e trietilammina?

e) Quanto acido acetico può ottenersi da 320 Kg. di acetato di calcio?

si ricordi che la *ossidazione di una sostanza organica avviene sempre in quel gruppo che già contiene ossigeno*:

$$CH_3.C\begin{matrix} / H \\ - H \\ \backslash OH \end{matrix} + O_2 = CH_3.C \lessgtr^{O}_{OH} + H_2O.$$

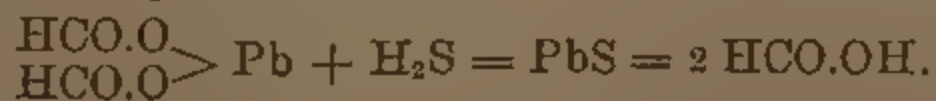
alcol etilico — acido acetico

La presenza dell'ossidrile nel gruppo carbossilico si deduce dal comportamento degli acidi coi cloruri del fosforo che, come in tutte le sostanze contenenti l'ossidrile, sostituiscono questo gruppo con un atomo di cloro. Si ottengono così i *cloruri degli acidi organici* e la parte di molecola dell'acido che resta combinata al cloro è detta *radicale dell'acido* e si denomina col nome stesso dell'acido a cui si dà la desinenza *ile*: così H.CO- = formile; $CH_3.CO-$ = acetile ecc. Gli acidi organici possono avere uno o più carbossili e sempre hanno tanti atomi di idrogeno ionizzabile, cioè sostituibile dai metalli, quanti sono i carbossili che contengono. Perciò *l'idrogeno sostituibile dai metalli* è in tali composti (come in tutti gli ossiacidi) *quello contenuto nel carbossile.*

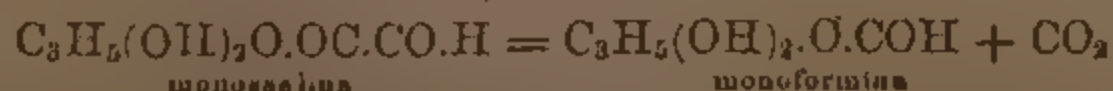
Secondo la convenzione di Ginevra (1892) il nome degli acidi organici, dei quali l'acido formico è il capostipite, deve essere dedotto da quello dell'idrocarburo corrispondente, seguìto dal suffisso *-ico*; il carbossile sarà considerato come facente parte integrale dello scheletro carbonico. Agli acidi polibasici si daranno le desinenze *dioico*, se bibasico; *trioico*, se tribasico; *tetroico* ecc. L'acido formico, adunque, secondo la nuova nomenclatura si dovrà dire *metanoico*, l'acido acetico *etanoico*, l'acido ossalico *etandioico*, il succinico *butandioico*, ecc.

Ci occuperemo dapprima degli acidi monobasici corrispondenti alla serie degli alcoli monovalenti, ossia contenenti un solo ossidrile. Questi vengono detti *acidi grassi* giacchè i termini superiori della serie sono contenuti nei grassi naturali.

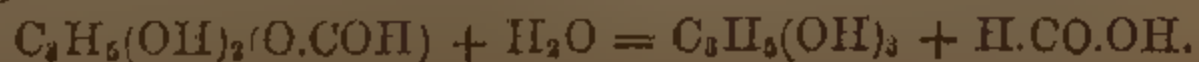
38. **Descrizione di alcuni acidi.** - ***Acido formico*** (*metanoico*) = H.CO.OH. — Dicemmo come questo composto si ottenga dall'acido cianidrico; si trova libero in alcuni insetti; esiste anche in alcuni prodotti vegetali, in specie nelle parti verdi delle conifere.

Per prepararlo si pongono in una storta 6 parti di biossido di manganese 6 parti di acido solforico diluito con acqua e 2 parti di zucchero; si scalda e ben presto distilla acqua e acido formico insieme: il liquido si tratta con ossido di piombo. Il formiato di piombo ottenuto si introduce in una canna di vetro difficilmente fusibile nella quale, dopo averla riscaldata, si fa passare una corrente di acido solfidrico gassoso, che pone in libertà l'acido formico:

$$\begin{matrix} HCO.O \\ HCO.O \end{matrix} > Pb + H_2S = PbS = 2\,HCO.OH.$$

Si ottiene anche più facilmente distillando acido ossalico con glicerina; l'acido ossalico dapprima si combina colla glicerina formando la *monossalina* (v. glicerina) che si scinde in *monoformina* e CO_2:

$$\underset{\text{monossalina}}{C_3H_5(OH)_2O.OC.CO.H} = \underset{\text{monoformina}}{C_3H_5(OH)_2.O.COH} + CO_2$$

questa per aggiunta di nuovo acido ossalico (che come vedremo contiene $2\,H_2O$) si scinde in glicerina ed acido formico:

$$C_3H_5(OH)_2(O.COH) + H_2O = C_3H_5(OH)_3 + H.CO.OH.$$

La reazione [illegible] o meglio finale, può così indicarsi:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CH_2O_2.$$

La glicerina dopo la reazione rimane quasi inalterata, ed aggiungendo nuova quantità di acido ossalico si produce nuova quantità di acido formico.

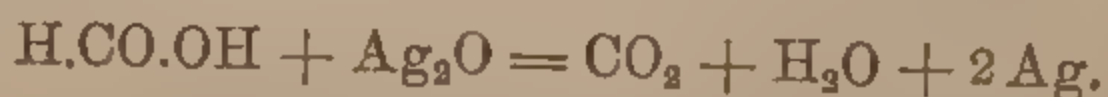
Sinteticamente si produce ponendo a contatto per lungo tempo l'ossido di carbonio con idrato potassico. L'acido formico che si produce, rimane allo stato di formiato:

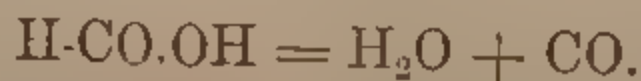
$$CO + KOH = \underset{\text{formiato potassico}}{HCO_2K}.$$

Si consegue la sintesi dell'acido formico anche con anidride carbonica, acqua e potassio:

$$3\,CO_2 + H_2O + 4\,K = 2\,HCO_2K + K_2CO_3.$$

Questo acido, privo di acqua, è un liquido, che a 8°,3 cristallizza e bolle a 100,6; ha odore pungente speciale; è fortemente acido, arrossa la pelle. Con l'aiuto del calore riduce gli ossidi di alcuni metalli, trasformandosi in acqua e anidride carbonica:

$$H.CO.OH + Ag_2O = CO_2 + H_2O + 2\,Ag.$$

Scaldato con acido solforico scindesi in acqua e ossido di carbonio:

$$H\text{-}CO.OH = H_2O + CO.$$

Ossidato con permanganato potassico forma acqua e anidride carbonica.

Con gli ossidi alcalini e con gli ossidi dei metalli pesanti a freddo, forma sali cristallizzabili (*formiati*).

L'acido formico è acido non molto energico, in confronto degli acidi minerali più forti; tuttavia è più energico dei suoi omologhi superiori. Poichè l'energia degli acidi *è proporzionale alla loro dissociazione* (v. pag. 121), sarà opportuno accennare che mentre una grammimolecola di acido cloridrico o nitrico sciolto in 16 litri d'acqua è quasi completamente ionizzata (95,55 %); nelle stesse condizioni l'acido formico è solo ionizzato al 5,7 %, l'acido acetico all'1,68 % e ancor meno lo sono i loro omologhi superiori.

L'energia degli acidi organici è alquanto superiore, a parità di altre condizioni, per quegli acidi che hanno un maggior numero di *carbossili*.

Acido acetico (*etanoico*) $= CH_3.CO.OH$. — Il vino per l'azione dell'ossigeno dell'aria si muta in aceto; e ciò avviene perchè l'alcol etilico si converte in acido acetico. L'alcol puro, anche in soluzione diluita non si ossida: la formazione dell'aceto avviene per la fermentazione acetica, di cui diremo tra poco. Si forma acido acetico anche nella distillazione a secco del legno, nel qual caso il prodotto vien chiamato perciò anche *acido pirolegnoso.*

Si può dimostrare la formazione dell'acido acetico per ossidazione dell'alcol, distillando in un palloncino da 200 c. c. una miscela di 6 gr. di $K_2Cr_2O_7$ e 10 gr. di H_2SO_4 concentrato, facendovi cadere per un imbuto una miscela di 2 c. c. di alcol e 10 c. c. di acqua.

Si prepara l'acido acetico puro scomponendo gli acetati alcalini con acido solforico, distillando il prodotto, e raccogliendo la porzione che distilla verso 120°. L'acido acetico è un liquido senza colore, di odore penetrante di aceto, che cristallizza a + 17° e bolle a 118°; la

densità è = 1,056 a 15°. Ha sapore acidissimo, arrossa la pelle: è acido monobasico, e forma sali che diconsi ***acetati*** (*etanati*). Gli acetati dei metalli alcalini sono solubili e cristallizzati con acqua. Si ottengono saturando l'acido acetico con carbonato alcalino; con gli ossidi o con gli idrati rispettivi si ottengono tutti gli altri acetati metallici:

L'acetato potassico $CH_3.CO.OK$ è deliquescente; si scioglie in alcol;
l'acetato sodico è ben cristallizzato = $CH_3CO.ONa.2\,H_2O$;
l'acetato di calcio = $(CH_3.CO_2)_2Ca.H_2O$ è usato nell'arte tintoria;
l'acetato alluminico = $(CH_3.CO_2)_3Al$ (vedi pag. 287) è un mordente per tintoria;
l'acetato ferrico forma una soluzione rosso sanguigna, da cui per ebullizione si separa un acetato basico: $Fe(CH_3.CO_2)(OH)_2$ rosso-bruno insolubile. Si usa pure in tintoria;
l'acetato piombico è molto conosciuto sotto il nome di *sale di Saturno*; ha per formola $(CH_3.CO_2)_2Pb.3\,H_2O$, e forma diversi sali basici;
l'acetato di rame basico è il cosidetto *verderame*; esiste pure un acetato neutro, cristallizzato in prismi clinorombici, solubile in acqua e molto velenoso.

39. **Prodotti clorosostituiti dell'acido acetico.** — Ne esistono tre che si ottengono per l'azione graduata del cloro sull'acido acetico:

acido monocloroacetico = $CH_2Cl.CO.OH$; fonde a 63°, bolle a 186°
» dicloroacetico = $CHCl_2.CO.OH$; è liquido, bolle a 190°
» tricloroacetico = $CCl_3.CO.OH$; fonde a 55°, bolle a 195°.

Sono veri e proprî acidi contenenti inalterato il carbossile ed anzi sono assai più energici dell'acido acetico; specialmente l'ultimo che ha un'energia paragonabile a quella dei più forti acidi minerali. Esistono prodotti analoghi di sostituzione col bromo e coll'iodio.

40. **Fermentazione acetica.** — Anche la trasformazione del vino in aceto avviene per opera di speciali fermenti, tra cui specialmente il *bacterium aceti*, rappresentato dalla figura 194, il quale ha l'azione di ossidare l'alcol e convertirlo in acido acetico:

$$CH_3.CH_2.OH + 2\,O = CH_3.CO.OH + H_2O.$$

Fig. 194.

Il vino mal custodito si converte a poco, a poco in aceto, se il vino stesso presenta condizioni favorevoli allo sviluppo e alla vegetazione del fermento acetico. Questo fermento è un batterio, formato da cellule di 2 a 3 millesimi di millimetro riunite in catenelle.

Perchè nel vino avvenga la fermentazione acetica si richiede:

1°, che contenga almeno il 10 % di alcol, alquante materie azotate e sostanze minerali (fosfati, sali di potassio, magnesio, ecc.);

2°, che contenga i germi del *bacterium aceti*;

3°, che possegga una temperatura compresa tra 18° e 35°; al disopra di 50° il fermento acetico rimane inattivo e muore.

Aceto. — Si ottiene l'aceto esponendo i liquidi che contengono l'alcol all'azione dell'aria; il fermento acetico ben presto si sviluppa, e se trova le condizioni opportune alla sua vita, come or ora abbiamo detto, ossida l'alcol in breve tempo. Comunemente si tiene un recipiente con la *madre dell'aceto*

(ammasso gelatinoso dove si annida il *Bacterium aceti*) in un luogo non freddo e di tanto in tanto si leva un poco di aceto, per sostituirlo con altrettanto vino. Ad Orléans, in Francia, si fabbrica ottimo aceto ponendo in botti (di 200 litri di capacità) 100 litri di aceto comune e 100 litri di vino: dopo 2 mesi si tolgono ogni settimana 16 litri di aceto per ogni botte e si aggiungono altrettanti litri di vino. La stanza ove si tengono i recipienti per l'aceto deve essere mantenuta verso 25° o 30°. L'aceto di vino è aromatico e di gradito sapore.

In Germania (ed anche in Italia) si usa un metodo più spedito ed economico che devesi a Schützenbach. Consiste nell'adoperare una botte con due tramezzi forati; il compartimento del mezzo (fig. 195 e 196) si riempie di trucioli di faggio; dalla parte superiore si fa cadere sui trucioli un liquido alcolico formato di acqua, birra e poco alcol. Dal tramezzo superiore pendono cordoncini lungo i quali scorre il liquido; il quale poi, traversando i trucioli, viene ossidato dal fermento che aderisce ad essi; ed

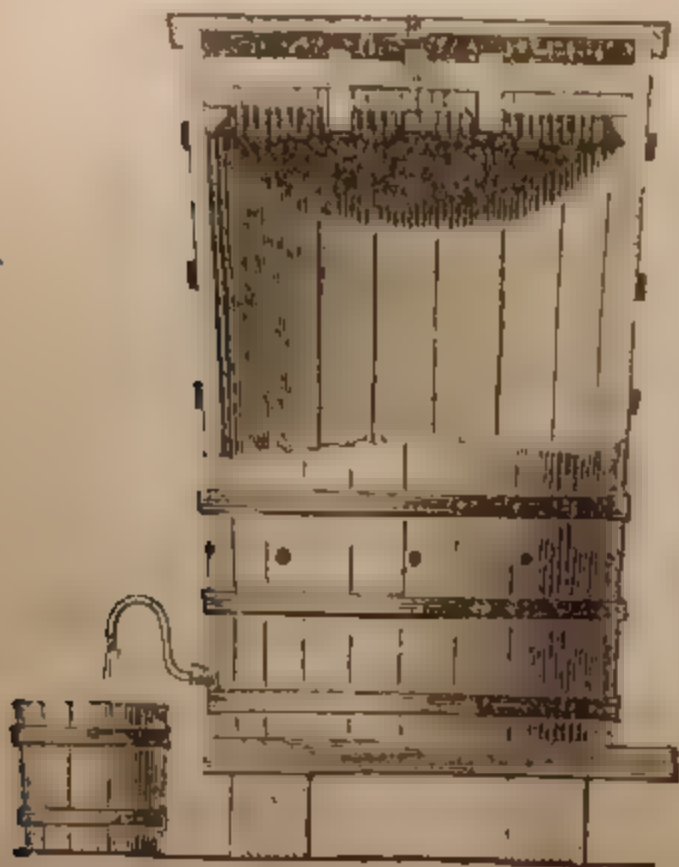



Fig. 195.

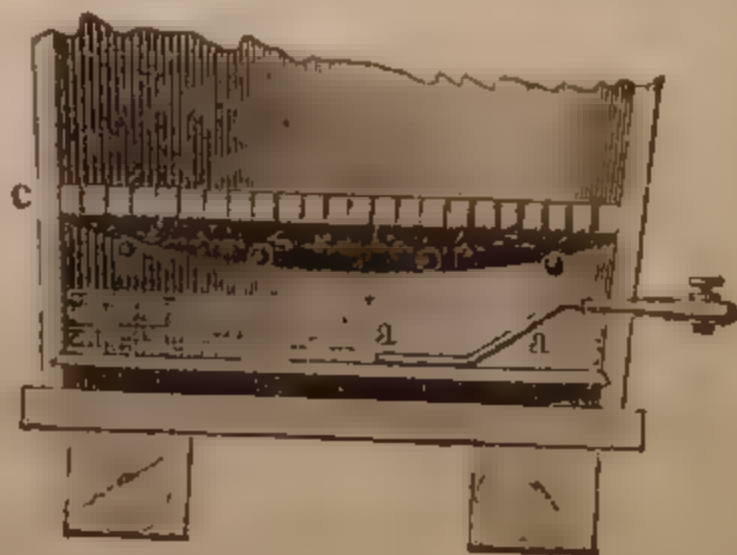



Fig. 196.

infine esce dalla botte acetificato. Basta ripassarlo una seconda volta per entro la botte, per poterlo usare. L'aceto così preparato è poco pregiato, manca di grato aroma, ed è poco gustoso: però costa molto meno di quello prodotto dal vino. Si usa specialmente per prodotti vegetali conservati sott'aceto.

Usi e produzione dell'acido acetico. - Distillazione del legno. — Abbiamo già detto a proposito di questo composto, come già prima per l'alcol metilico, che entrambi si ottengono distillando a secco il legno entro storte di lamiera di ferro. I legni preferiti per tale distillazione sono la quercia, il carpino, il faggio e talora il tiglio.

La distillazione del legno dà luogo ai seguenti prodotti: Fino a 150° distilla l'acqua non combinata, fra 150° e 280° distilla un liquido acquoso contenente *acido acetico* (circa 5 % del legno), *acetone* (0,1-0,2 %), *alcol metilico* (0,5-0,8 %), alcune basi ammoniche ecc., e tutto l'insieme (circa il 60 % del legno) forma un liquido acquoso di odore empireumatico, detto *spirito di legno*. A temperatura superiore (300°-400°) distilla il *catrame* di legno, nero, oleoso, denso; mentre si sviluppano dei gas che si possono utilizzare come gas-luce, o meglio per il riscaldamento delle storte. In queste rimane per residuo il 20-30 % di ottimo carbone. Dal liquido acido distillato vengono separati prima per distillazione frazionata l'alcol metilico e l'acetone (60°-70°); dopo i 95° comincia a distillare l'acido *pirolegnoso* che si raccoglie a parte.

Saturando l'acido pirolegnoso con calce si ottiene acetato calcico che decomposto con H_2SO_4 dà l'acido acetico puro.

Grandi quantità di acido pirolegnoso (al 35-40 % di $C_2H_4O_2$) usansi nelle tintorie e stamperie di lana e seta, senonchè per dare alla seta dopo la tintura il caratteristico fruscio. L'acido puro serve a preparare l'indaco artificiale, i numerosi acetati, che hanno svariate applicazioni, per sciogliere il celluloide e per fare aceto artificiale.

Il prezzo varia assai secondo la concentrazione e la purezza: l'acido pirolegnoso al 30 % valeva prima della guerra circa l. 30 al q.le; al 50 % circa l. 50; quello puro (glaciale) al 99-100 % circa l. 115.

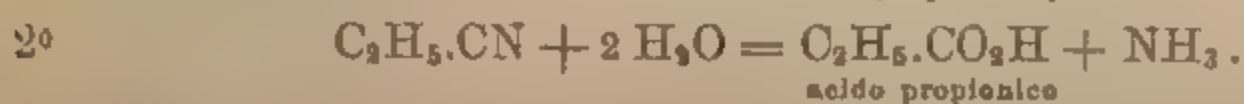
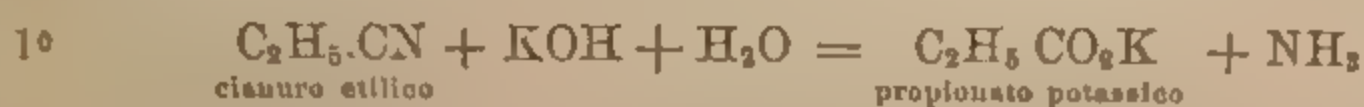
In Italia vi sono 4 o 5 fabbriche che distillano il legno e preparano acetato di calcio e acetone: una di queste lavora oltre 300 q.li di legno al giorno. Si importano però notevoli quantità di acetato di calcio e acido acetico dall'estero.

Nel 1915 si importarono in Italia circa 800 q.li di acido acetico; q.li 25641 di acetato di calcio impuro e q.li 2354 di altri acetati.

Gli S. U. d'America producono la maggior quantità di acetato di calcio (nel 1910 oltre 10 000 tonnellate) e la Germania la maggior quantità di acido acetico.

41. Omologhi superiori dell'acido formico. – Acido proprionico (*o propanoico*) $= C_3H_6O_2 = CH_3.CH_2.CO.OH$. — Si ottiene l'acido propionico facendo agire sul cianuro etilico (che è il *propionitrile*) la potassa caustica, scomponendo il propionato potassico che si forma con acido solforico diluito, e distillando il liquido oleoso che si separa; oppure facendo bollire direttamente quel cianuro con acido solforico diluito, che ne facilita la combinazione coll'acqua:

1° $$\underset{\text{cianuro etilico}}{C_2H_5.CN} + KOH + H_2O = \underset{\text{propionato potassico}}{C_2H_5.CO_2K} + NH_3$$

2° $$C_2H_5.CN + 2\,H_2O = \underset{\text{acido propionico}}{C_2H_5.CO_2H} + NH_3\,.$$

Si ottiene ugualmente ossidando l'alcol propilico primario (normale), o riducendo l'acido lattico e l'acido glicerico con acido iodidrico. Si forma, infine, anche nella fermentazione della glicerina, del lattato calcico e dell'acido malico.

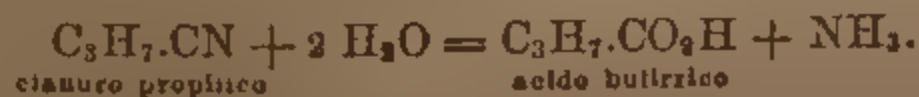
L'acido propionico ha odore penetrante come l'acido acetico, ma assai meno grato; si scioglie bene nell'acqua; ma vien separato per mezzo dei sali molto solubili, per es. del cloruro calcico, dalla sua soluzione acquosa, come liquido oleoso: la sua densità è $= 0{,}992$ a 18°, bolle a 140°.

I suoi sali, ossia i propionati (*propanati*), sono solubili nell'acqua: il sale di bario $= (C_3H_5O_2)_2Ba.H_2O$ forma prismi trimetrici; quello di argento $= C_3H_5O_2.Ag$, poco solubile, è anidro e cristallizza in aghi.

Tra i prodotti di sostituzione cogli alogeni accenneremo ai prodotti monosostituiti, di ognuno dei quali possono esistere due isomeri, secondo che l'alogeno sostituisce un atomo di idrogeno del gruppo CH_2 oppure del CH_3, che insieme compongono il gruppo C_2H_5 dell'acido propionico; nel primo caso l'isomero si distingue colla lettera greca α, nel secondo con β. I due isomeri formano il punto di partenza di due serie di sostanze isomeriche delle quali cadrà in acconcio discorrere più tardi. Intanto stabiliamo nettamente le diverse formole di struttura dei due differenti isomeri:

Acido propionico (*propanoico*) $= CH_3.CH_2.CO_2H$.
Acido α-bromopropionico (2 *bromopropanoico*) $= CH_3.CHBr.CO_2H$ (fonde a 24°,5 in un liquido che bolle a 205°).
Acido β-bromoproprionico (3 *bromopropanoico*) $= CH_2Br.CH_2.CO_2H$ (solido, che fonde a 61°,5).

Acido butirrico (butanoico) $= C_4H_8O_2$. — Nel burro, come nei grassi animali ed in alcuni grassi delle piante, si trova allo stato di etere della glicerina l'acido butirrico, o meglio il residuo di questo acido, il butirrile $= C_4H_7O$. Si ottiene lo stesso acido ossidando l'alcol butilico normale, e se ne fa la sintesi col cianuro propilico (butirronitrile):

$$\underset{\text{cianuro propilico}}{C_3H_7.CN} + 2\,H_2O = \underset{\text{acido butirrico}}{C_3H_7.CO_2H} + NH_3.$$

Si prepara in grande quantità e con mite spesa provocando uno speciale processo di fermentazione, si sciolgono 5 gr. di acido tartarico e 1 Kg. di zucchero di canna in 1 Kg. di acqua: vi si uniscono 35 gr. di formaggio guasto, stemprato in 3 ½ Kg. di latte inacidito, e ½ Kg. di polvere di marmo. La miscela si pone a fermentare in luogo tiepido: dopo due settimane circa svolgesi CO_2 e idrogeno; e da questo momento comincia la fermentazione butirrica che si compie in un mese di tempo. Quando il liquido è divenuto limpido si aggiunge acqua con Kg. 1 ½ di carbonato sodico, e si fa bollire per trasformare il butirrato calcico in butirrato sodico; dal quale poi con l'acido solforico

si libera l'acido butirrico [illegible] che si purifica finalmente distillando su cloruro di calcio.

L'acido butirrico è liquido poco scorrevole, di odore penetrante non piacevole; la sua densità è = 0,9587 a 20°; cristallizza a -12°; bolle a 163°. È solubile nell'acqua, come nell'alcool. I suoi sali sono in generale molto solubili e possono anche cristallizzare.

Il *butirrato di calcio* $(C_4H_7O_2)_2Ca.H_2O$ dalla soluzione satura a freddo si separa col riscaldamento (a 70°) in lamine rilucenti; riscaldando molte volte di seguito si converte nell'isomero isobutirrato (vedi poco più avanti), che è più solubile.

L'acido butirrico descritto fin qui è l'acido normale, la formola di struttura del quale è:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2H.$$

Acido isobutirrico. — Con l'ossidazione dell'alcol isobutilico si produce un isomero dell'acido butirrico normale, che è detto acido *isobutirrico* (*2-metilpropanoico*), ed è rappresentato dalla formola di struttura:

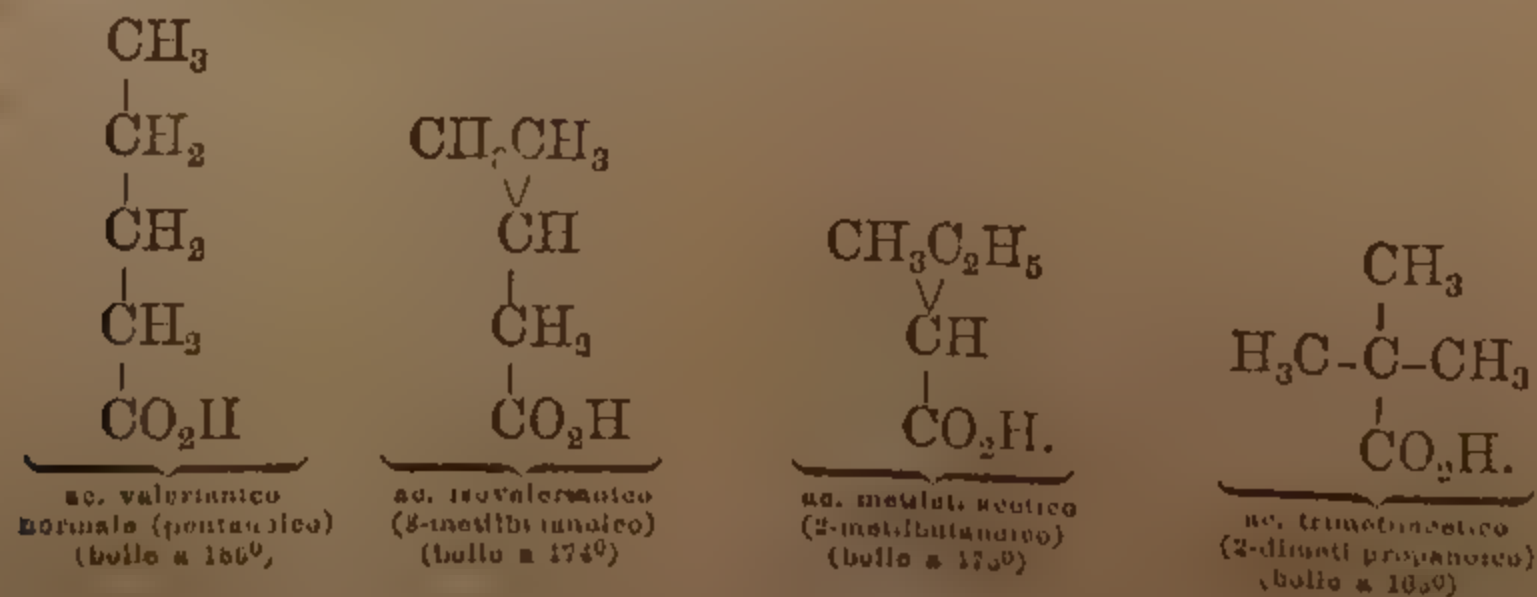
$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CH.CO_2H.$$

Si trova nei fiori di alcune Composite (Arnica, Anthemis) e nei frutti del carrubo. Si può ottenere dal cianuro isobutilico; nonchè per sintesi, introducendo due residui CH_3 in luogo di 2 atomi di idrogeno nell'acido acetico.

Ha odore di burro rancido; è poco solubile nell'acqua, bolle a 155°. Il suo sale calcico ha per formola: $(C_4H_7O_2)_2Ca.5H_2O$; cristallizza in prismi aghiformi ed è più solubile nell'acqua calda che nella fredda, all'inverso del suo isomero sopra descritto.

Della serie omologa degli acidi grassi i termini superiori conosciuti sono molti, e grande pure è il numero degli isomeri ben noti. Valga l'esempio seguente:

Acido butirrico (*butanoico*)	$= C_4H_8O_2$	isomeri	2
» valerianico (*pentanoico*)	$= C_5H_{10}O_2$	»	4
» capronico (*esanoico*)	$= C_6H_{12}O_2$	»	8 (possibili)
» enantilico (*ettanoico*)	$= C_7H_{14}O_2$	»	16 »

Per chiarire sempre meglio il concetto della differente posizione che gli elementi chimici possono assumere gli uni relativamente agli altri, nelle molecole degli isomeri, daremo le formole di struttura dei 4 isomeri dell'acido valerianico. [1]

[1] Quanto alla nomenclatura degli acidi, secondo le norme più recenti, aggiungeremo che negli acidi monobasici di cui lo scheletro carbonico corrisponde

42. **Enumerazione degli acidi grassi superiori e dei loro alcoli corrispondenti.** — Per dare un'idea del vasto campo di studi che la serie degli acidi grassi offre ai chimici, daremo il nome e la formola empirica di ognuno degli acidi grassi superiori (normali) fino ad ora da noi non ricordati, e dei loro alcoli corrispondenti; lasciando da parte tutti i possibili casi di isomeria degli uni e degli altri, che possono studiarsi solo nei corsi superiori.

	Acidi grassi = $C_nH_{2n}O_2$.		P. di ebol.	Alcoli corrispondenti = $C_nH_{2n+2}O$.		P. di ebol.
Liquidi	Acido butirrico	$C_4H_8O_2$	163°	Alcol butirico	$C_4H_{10}O$	116°,8
	» valerianico	$C_5H_{10}O_2$	186°	» amilico	$C_5H_{12}O$	137°
	» capronico	$C_6H_{12}O_2$	205°	» esilico	$C_6H_{14}O$	157°
	» enantilico	$C_7H_{14}O_2$	223°	» ettilico	$C_7H_{16}O$	176°
	» caprilico	$C_8H_{16}O_2$	237°	» ottilico	$C_8H_{18}O$	197°
	» pelargonico	$C_9H_{18}O_2$	254°	» nonilico	$C_9H_{20}O$	213°,5
			P. di fus.			P. di fus.
Solidi	Acido caprico	$C_{10}H_{20}O_2$	31°,4	Alcol decilico	$C_{10}H_{22}O$	+ 7°
	» undecilico	$C_{11}H_{22}O_2$	28°,5	» undecilico	$C_{11}H_{24}O$	19°
	» laurico	$C_{12}H_{24}O_2$	43°,5	» dodecilico	$C_{12}H_{26}O$	24°
	» tridecilico	$C_{13}H_{26}O_2$	40°,5	» tridecilico	$C_{13}H_{28}O$	41°,5
	» miristico	$C_{14}H_{28}O_2$	54°	» tetradecilico	$C_{14}H_{30}O$	38°
	» pentadecilico	$C_{15}H_{30}O_2$	51°	» pentadecilico	$C_{15}H_{32}O$	45°,5
	» palmitico	$C_{16}H_{32}O_2$	62°	» cetilico	$C_{16}H_{34}O$	49°,5
	» margarico	$C_{17}H_{34}O_2$	60°			
	» stearico	$C_{18}H_{36}O_2$	69°,2	» ottodecilico	$C_{18}H_{38}O$	59°
	» arachico	$C_{20}H_{40}O_2$	75°			
	» behenico	$C_{22}H_{44}O_2$	83°			
	» jenico	$C_{25}H_{50}O_2$	77°			
	» cerotico	$C_{26}H_{52}O_2$	78°	» cerilico	$C_{26}H_{54}O$	79°
	» melissico	$C_{30}H_{62}O_2$	90°	» melissico	$C_{30}H_{62}O$	88°

43. **Derivati di sostituzione degli acidi. - *Cloruri degli acidi.*** — Vedemmo già (pag. 192) che l'acido solforico trattato coi cloruri del fosforo, può dar luogo ai corrispondenti cloruri. Una reazione consimile avviene tra il percloruro di fosforo e gli acidi organici; ed i prodotti che si ottengono, si dicono *cloruri degli acidi organici*. Così, per es., trattando l'acido acetico con percloruro di fosforo si ottiene il *cloruro di acetile*, per sostituzione di un atomo di cloruro all'ossidrile (OH) del gruppo carbossilico.

La reazione avviene facilmente tra 1 molecola del pentacloruro e 1 molecola dell'acido, come è espresso dalla seguente equazione:

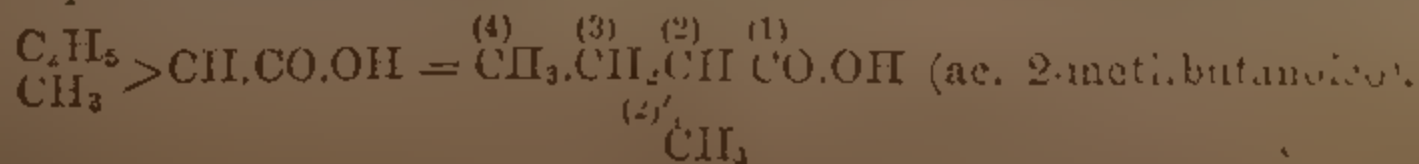
$$CH_3.CO.OH + PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{cloruro d'acetile}}{CH_3.CO.Cl} + POCl_3 + HCl.$$

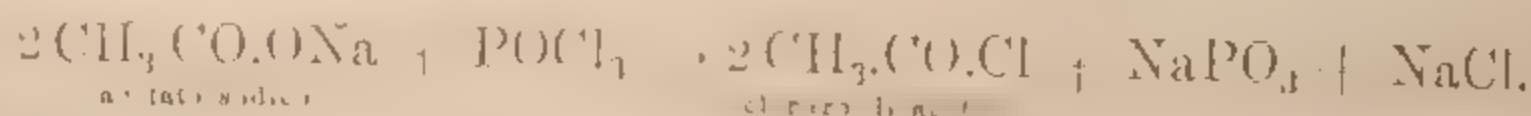
La sostituzione dell'ossidrile carbossilico degli acidi, con un atomo di cloro è effettuata solo parzialmente dal tricloruro e dal-

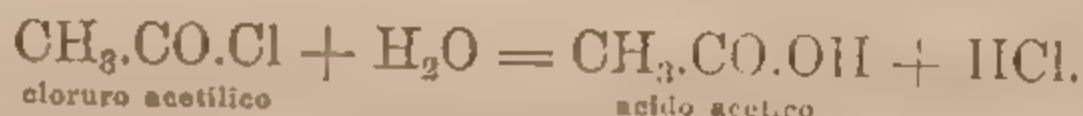
---

a una catena normale e simmetrica, il C del carbossile porta il n. 1. Negli altri casi si conserva la numerazione dell'idrocarburo corrispondente.

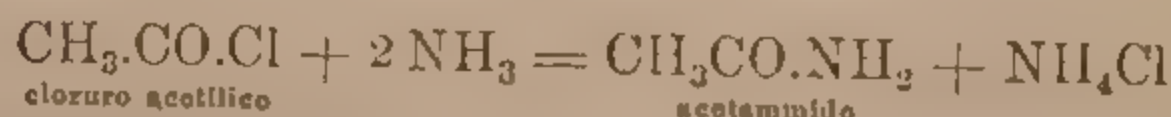
Esempio: l'acido metil etil-acetico sarà:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > CH.CO.OH = \overset{(4)}{CH_3}.\overset{(3)}{CH_2}.\overset{(2)}{CH}\underset{\overset{(2)'}{CH_3}}{}\,\overset{(1)}{CO.OH}$$ (ac. 2-metil-butanoico).

l'ossicloruro di fosforo. Gli stessi cloruri degli acidi si possono ottenere per azione del cloruro ed ossicloruro di fosforo sui sali degli acidi stessi, come mostra la equazione:

$$\underset{\text{acetato sodico}}{2CH_3.CO.ONa} + POCl_3 = \underset{\text{cloruro di acetile}}{2CH_3.CO.Cl} + NaPO_3 + NaCl.$$

Questi cloruri a contatto dell'acqua si scompongono, anche alla temperatura ordinaria, riproducendo l'acido da cui derivano. Infatti:

$$\underset{\text{cloruro acetilico}}{CH_3.CO.Cl} + H_2O = \underset{\text{acido acetico}}{CH_3.CO.OH} + HCl.$$

Il ***cloruro d'acetile*** è liquido di odore pungente e irritante, che può distillare inalterato. Bolle a 55° ed ha la dens. = 1,13 a 0°.

44. **Ammìdi. - Amminoacidi. - Immidi.** — I cloruri degli acidi reagiscono con l'ammoniaca e dànno origine alle ***ammidi***; così il cloruro di acetile per azione dell'ammoniaca produce l'acetammide:

$$\underset{\text{cloruro acetilico}}{CH_3.CO.Cl} + 2NH_3 = \underset{\text{acetammide}}{CH_3CO.NH_2} + NH_4Cl$$

nello stesso modo si comportano i cloruri degli altri acidi organici.

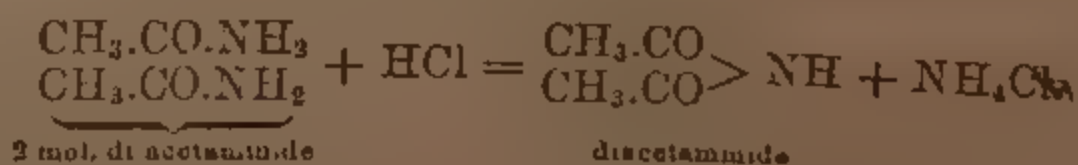
Le *ammìdi* sono quindi i derivati che si ottengono per la sostituzione di NH_2 all'ossidrile di un acido. Possono anche considerarsi come composti in cui il radicale acido sostituisce un atomo di idrogeno dell'ammoniaca; anzi un radicale acido può sostituire anche due o tre atomi di idrogeno dell'NH_3 e allora si hanno *ammìdi secondarie* o *terziarie*.

Le ammìdi, come derivati dell'ammoniaca conservano qualche proprietà basica, indebolita però dalla sostituzione di un atomo di H con radicali àcidi. In soluzione eterea l'acetammide per es. forma il sale $CH_3.CO.NH_2.HCl$, che si decompone già per azione dell'acqua. L'acido nitroso agisce su di esse come sulle ammine svolgendo N_2 e sostituendo NH_2 con OH; si ottengono così dalle ammìdi i corrispondenti acidi. Cogli alogeni in soluzione alcalina dànno ammine con un atomo di carbonio in meno (vedi metilammina).

Le ammìdi sono sostanze solide, cristalline (la sola *formammide* $HCO.NH_2$ è liquida), i termini inferiori sono solubili in acqua e inodori, se puri.

Acetammide (*etanammide*) = $CH_3.CO.NH_2$. — Si produce quando si sottopone alla distillazione l'acetato ammonico, oppure un miscuglio di acetato sodico e cloruro ammonico. Forma cristalli aghiformi; fonde a 82° e bolle a 222°; si scioglie nell'acqua e nell'alcol. Dà origine a combinazioni poco stabili con gli acidi.

Diacetammide = $(CH_3.CO)_2NH$. — Scaldando l'acetammide in una corrente di gas acido cloridrico secco si produce questa ammide secondaria:

$$\underbrace{\begin{matrix} CH_3.CO.NH_2 \\ CH_3.CO.NH_2 \end{matrix}}_{\text{2 mol. di acetammide}} + HCl = \underset{\text{diacetammide}}{\begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix}{>}NH} + NH_4Cl$$

Cristallizza, è solubile nell'acqua, fonde a 77°; bolle verso 223°.

Triacetammide = $(CH_3.CO)_3N$. — È ammide terziaria, che si ottiene riscaldando l'acetonitrile (CH_3CN) con anidride acetica verso 200°; essa fonde a 78°,5.

Amminoacidi — Il gruppo NH_2 può sostituire anche l'idrogeno non contenuto nel carbossile, così da ogni acido monovalente si può avere, oltre all'ammide, un secondo derivato diversamente costituito, a cui si dà il nome di ***amminoacido.***

Ecco le forme dell'acetammide e dell'acido amminoacetico; nella prima il gruppo NH_2 occupa, dunque, il posto di OH del carbossile, nell'altro NH_2 tiene il posto di un atomo di H direttamente collegato col carbonio:

$$CH_3.CO.NH_2 = \text{acetammide.}$$
$$CH_2(NH_2).CO.OH = \text{acido amminoacetico.}$$

Acido amminoacetico. — È noto sotto il nome **glicocolla**, perchè si ottiene ordinariamente facendo bollire la gelatina con acido solforico diluito o con idrato di bario. È sostanza solida cristallina, che fonde scomponendosi a 232°: è molto solubile in acqua, insolubile in alcol assoluto.

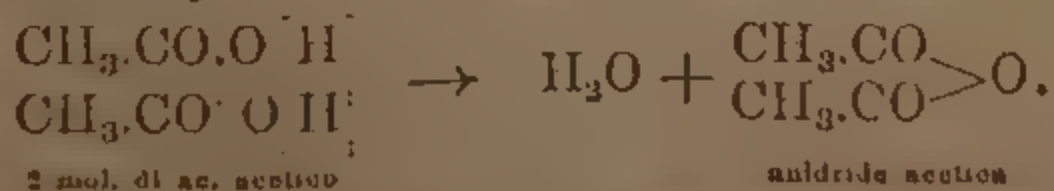
Gli altri amminoacidi saranno descritti tra i derivati di ciascun acido.

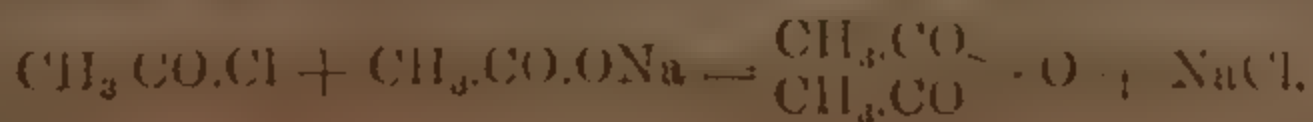
Immidi. — Il residuo bivalente dell'ammoniaca =NH può unirsi oltre che con due radicali acidi monovalenti (a formare ammidi secondarie), con un solo radicale acido bivalente proveniente da un acido bibasico o da un ossiacido. Il composto che ne risulta prende il nome di *immide*. Così sostituendo col gruppo =NH i due ossidrili dell'acido succinico (bibasico) si ha la *succinimmide*, che corrisponde alla formola $\left.\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\right\rangle NH$. Altre immidi conosceremo nel parlare degli ossiacidi e degli acidi organici bi- e polibasici.

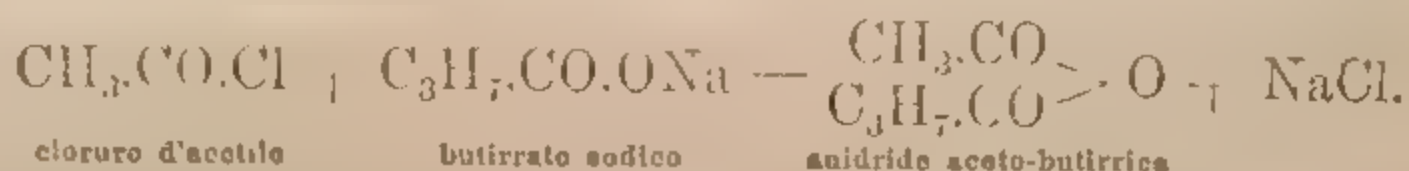
Le **idrazidi** si ottengono per azione dell'idrazina sui cloruri acidi ed hanno la formula: $R.CO.NH.NH_2$. L'acetilidrazide $CH_3.CO.NH.NH_2$ fonde a 62°. Si hanno anche idrazidi bi-, tri-, e tetrasostituite come la diacetilidrazide, triacetilidrazide, e tetracetilidrazide.

45. Anidridi degli acidi organici. — La definizione delle anidridi, che è stata da noi applicata finora soltanto agli acidi inorganici, deve essere ora estesa agli acidi organici.

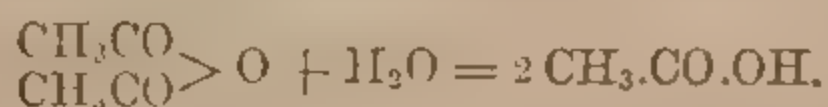
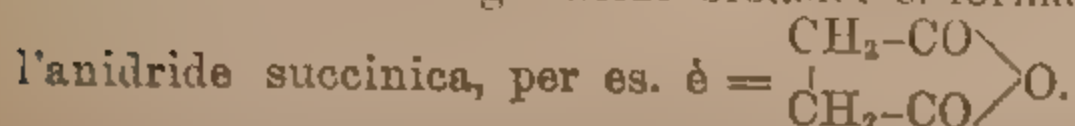
Possono cioè ottenersi anche dagli acidi organici composti, che derivano da essi per eliminazione di acqua ed ai quali si dà il nome di anidridi. Occorre avvertire però, che l'acqua viene eliminata solo *dagli ossidrili del carbossile*, talchè per gli acidi monobasici si può eliminare una molecola di acqua solo da due molecole di acido, come ad esempio:

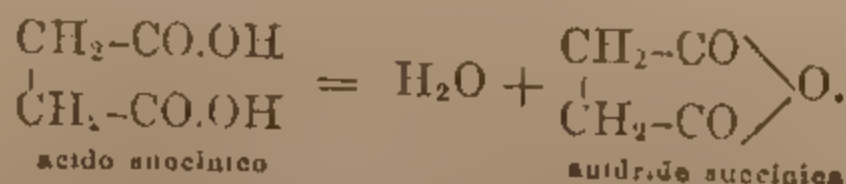
$$\underset{\text{2 mol. di ac. acetico}}{\begin{matrix} CH_3.CO.O\,H \\ CH_3.CO.O\,H \end{matrix}} \rightarrow H_2O + \underset{\text{anidride acetica}}{\begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix}}\!\!>O.$$

Si ottengono le anidridi talvolta facendo agire sugli acidi sostanze avide d'acqua (P_2O_5, $ZnCl_2$, ecc.), e in alcuni casi per la sola azione del calore; ma più generalmente facendo agire i cloruri degli acidi sopra i sali anidridi corrispondenti: ad esempio dal cloruro acetilico e dall'acetato sodico si ottiene anidride acetica e cloruro sodico:

$$CH_3.CO.Cl + CH_3.CO.ONa = \begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix}\!\!>O + NaCl.$$

Se il radicale acido contenuto nelle sostanze poste a reagire è il medesimo, si ottiene un'anidride semplice; se le due sostanze contengono differenti radicali acidi, allora si genera un'*anidride mista*, cioè costituita dalla riunione di 2 radicali acidi differenti per mezzo di un atomo di ossigeno:

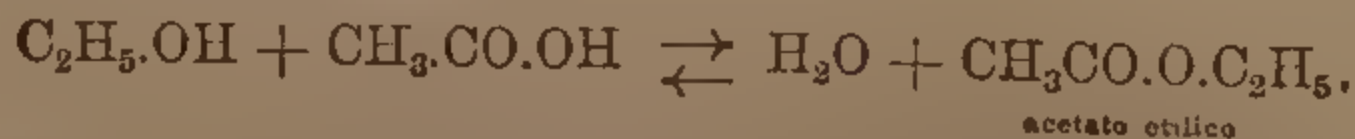
$$\underset{\text{cloruro d'acetile}}{CH_3.CO.Cl} + \underset{\text{butirrato sodico}}{C_3H_7.CO.ONa} = \underset{\text{anidride aceto-butirrica}}{\begin{matrix} CH_3.CO \\ C_3H_7.CO \end{matrix} > O} + NaCl.$$

L'anidride acetica è un liquido senza colore, di forte odore acetico, bolle a 137°. Si scioglie in dieci volumi d'acqua reagendo lentamente con questa.

Com'è naturale, le anidridi poste a contatto dell'acqua riproducono l'acido o gli acidi da cui discendono, assimilandosi gli elementi dell'acqua:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O + H_2O = 2\,CH_3.CO.OH.$$

Le anidridi degli acidi bibasici si formano da una sola molecola di questi; l'anidride succinica, per es. è $= \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} > O.$

Si ottengono al solito distillando un sale dell'acido col cloruro dell'acido stesso: ma si possono anche avere per l'azione del calore sull'acido, ossia distillando l'acido da solo, a secco:

$$\underset{\text{acido succinico}}{\begin{matrix} CH_2-CO.OH \\ | \\ CH_2-CO.OH \end{matrix}} = H_2O + \underset{\text{anidride succinica}}{\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} > O.}$$

46. Eteri composti od esteri. — Gli *eteri composti* provengono dalla reazione degli acidi sopra gli alcoli, con eliminazione di una molecola di acqua. (V. *eterificazione*, pag. 430).

Gli acidi monobasici non possono dare che un solo etere composto: così è dell'acido acetico:

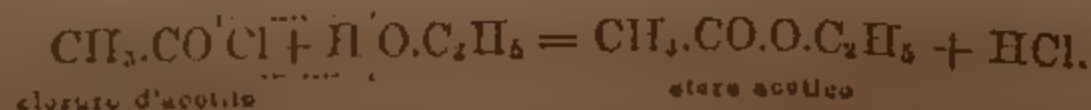
$$C_2H_5.OH + CH_3.CO.OH \rightleftarrows H_2O + \underset{\text{acetato etilico}}{CH_3CO.O.C_2H_5}.$$

Gli acidi bibasici dànno origine a due eteri; uno per la sostituzione di un atomo d'idrogeno ossidrilico con un radicale alcolico, l'altro per la sostituzione di tutti e due gli atomi di idrogeno degli ossidrili con due radicali alcolici.

Analogamente a quanto già abbiamo detto per gli eteri formati da acidi minerali, il primo etere è un acido monobasico vero e proprio perchè contiene ancora un gruppo carbossilico; il secondo è un composto neutro.

Gli acidi tribasici producono due eteri acidi, ed uno neutro o completo.

Gli eteri composti, adunque, sono comparabili ai sali metallici; salvo che non si prestano così facilmente come i sali ai fenomeni della doppia scomposizione, non essendo che in minimo grado *ionizzati*.

Gli eteri composti si possono, infine, preparare direttamente facendo agire gli acidi sopra gli alcoli (meglio in presenza di sostanze avide di acqua), oppure facendo reagire i derivati alogenici degli alcoli sopra i sali di argento degli acidi organici. Si ottengono infine per azione dei cloruri acidi o delle anidri sugli alcoli:

$$\underset{\text{cloruro d'acetile}}{CH_3.CO.Cl} + H.O.C_2H_5 = \underset{\text{etere acetico}}{CH_3.CO.O.C_2H_5} + HCl.$$

Questi eteri possono formarsi tanto cogli alcoli primarî come coi secondarî o terziari; però il *rendimento* che si ottiene nella *eterificazione* è assai diverso (rispettivamente: 47%; 22% e 1,50% per le tre serie) e costituisce un buon mezzo di distinzione delle diverse specie di alcoli.

Formiato d'etile = $H.CO.O.C_2H_5$. — Liquido di grato odore che bolle a 54,4. Serve per la preparazione del rhum artificiale.

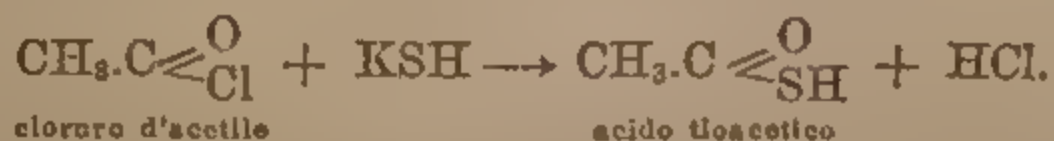
Acetato d'etile o Etere etilacetico = $CH_3.CO.O.C_2H_5$. — Si ottiene l'etere etilacetico o *acetato d'etile* (comunemente detto *etere acetico*) scaldando alcol etilico assoluto, acido solforico ed acetato sodico; è liquido mobile, che bolle a 77°, di grato odore aromatico. In modo simile si ottengono dagli alcoli superiori gli altri eteri omologhi detti, *acetato propilico*, *butilico*, ecc.

Acetati d'amile. — Fra gli acetati degli 8 alcoli amilici ha speciale importanza quello dell'alcol amilico di fermentazione o *isobutilcarbinolo* (*3-metilbutanolo*) noto col nome di *acetato d'amile*, che bolle a 140°, ha in soluzione alcolica diluita gratissimo odor di pere ed è impiegato, oltre che per il suo profumo, anche nell'industria di speciali vernici e come solvente del celluloide.

I propionati alcolici (eteri propionici) somigliano molto ai corrispondenti acetati; il *propionato etilico* ($C_3H_5O_2.C_2H_5$) bolle a 99°, ha odore di ananasso.

Il *butirrato etilico* = $C_4H_7O_2.C_2H_5$ ha odore di ananasso, ed è fabbricato in grande per avere l'*essenza di ananasso* del commercio. L'*isovalerianato d'isoamile*, P. E. 196°, è usato come *essenza di mele*. Altri eteri superiori, *palmitati di cerile* e di *melissile* trovansi nelle cere.

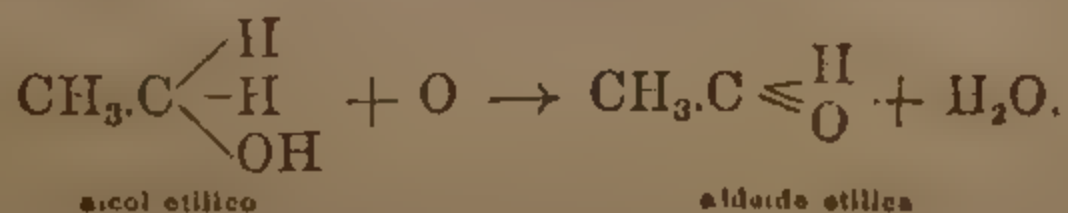
47. **Tioacidi.** — Si formano per azione dei cloruri acidi sul solfidrato potassico e da ciò risulta che l'ossigeno sostituito dallo zolfo è quello dell'ossidrile:

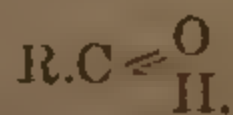
$$\underset{\text{cloruro d'acetile}}{CH_3.C\lessgtr^{O}_{Cl}} + KSH \longrightarrow \underset{\text{acido tioacetico}}{CH_3.C\lessgtr^{O}_{SH}} + HCl.$$

Si preparano anche per azione del pentasolfuro di fosforo sugli acidi corrispondenti. Così ottiensi *l'acido tioacetico*:

$$5\,CH_3.CO.OH + P_2S_5 \longrightarrow 5\,CH_3.CO.SH + P_2O_5.$$

Sono liquidi di odore straordinariamente ingrato, che scaldati coi sali dei metalli pesanti dànno facilmente il solfuro metallico e l'acido grasso. A tale scopo è raccomandato l'acido tioacetico, per la separazione dei solfuri metallici nell'analisi minerale.

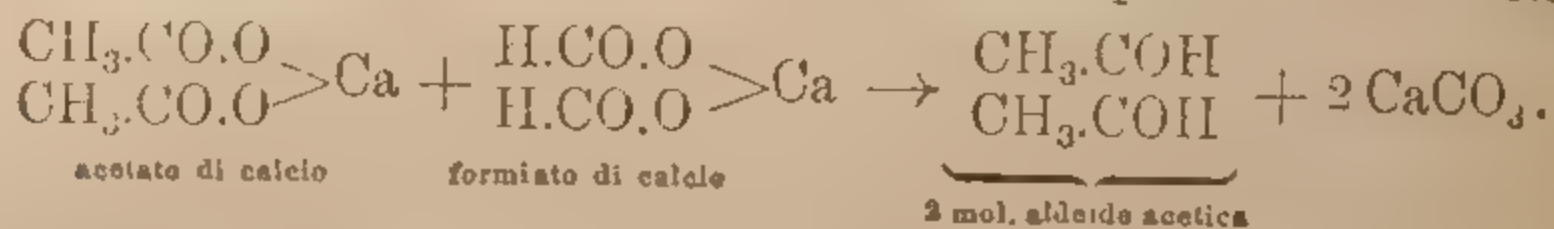
48. **Aldeidi.** — Gli alcoli primarî si convertono in aldeidi quando per debole ossidazione essi perdono 2 atomi di idrogeno; il nome di *aldeide* è una abbreviazione di *alkohol dehydrogenatum*.

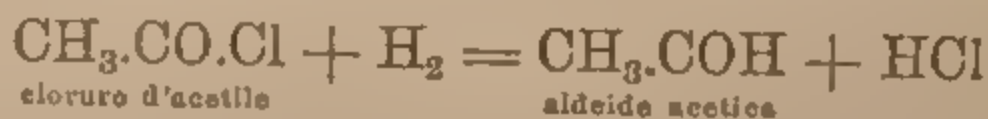
$$\underset{\text{alcol etilico}}{CH_3.C\begin{cases}H\\-H\\OH\end{cases}} + O \rightarrow \underset{\text{aldeide etilica}}{CH_3.C\lessgtr^{H}_{O}} + H_2O.$$

Le aldeidi sono caratterizzate dall'avere un atomo di carbonio unito direttamente per due valenze con un atomo di ossigeno, per un'altra con un atomo di idrogeno, e per la quarta con un radicale monovalente: quindi il gruppo caratteristico è: $-COH$, e la struttura:

$$R.C\lessgtr^{O}_{H}.$$

Le aldeidi assai facilmente si ossidano e si mutano in acidi; allora nella ossidazione il gruppo aldeico si cambia nel gruppo

carbossilico: $-C\!\leqslant^{OH}_{O}$. Al contrario per mezzo delle sostanze riducenti o idrogenanti, ritornano ad essere alcoli: ed allora il gruppo aldeidico si trasforma nel gruppo alcolico: $CH_2.OH$; ossia: $-C\!\leqslant^{H_2}_{OH}$.

Le aldeidi si ottengono distillando a secco un misto di un formiato col sale di un acido organico, per esempio con un acetato:

$$\underset{\text{acetato di calcio}}{\begin{matrix}CH_3.CO.O\\CH_3.CO.O\end{matrix}>Ca} + \underset{\text{formiato di calcio}}{\begin{matrix}H.CO.O\\H.CO.O\end{matrix}>Ca} \rightarrow \underbrace{\begin{matrix}CH_3.COH\\CH_3.COH\end{matrix}}_{\text{2 mol. aldeide acetica}} + 2\,CaCO_3.$$

Si ottengono poi per azione dell'idrogeno nascente sui cloruri e sui bromuri degli acidi e sulle anidridi:

$$\underset{\text{cloruro d'acetile}}{CH_3.CO.Cl} + H_2 = \underset{\text{aldeide acetica}}{CH_3.COH} + HCl$$

e si formano anche dai composti contenenti due atomi di alogeno legati allo stesso atomo di carbonio, facendoli bollire con acqua:

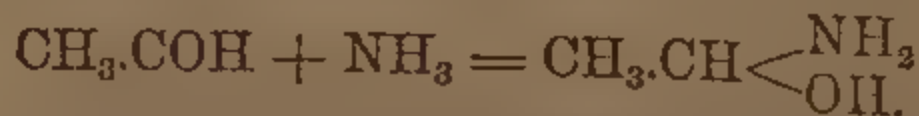
$$\underset{\text{cloruro di etiledene}}{CH_3.CHCl_2} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{aldeide etilica}}{CH_3.COH} + 2\,HCl.$$

Si dà alle diverse aldeidi un nome che ricorda l'acido in cui esse si cambiano assorbendo ossigeno (*formaldeide*, *acetaldeide*, ecc. ecc.); oppure l'alcol da cui derivano; quindi formaldeide è sinonimo di *aldeide metilica*, acetaldeide è sinonimo di *aldeide etilica* e via dicendo.

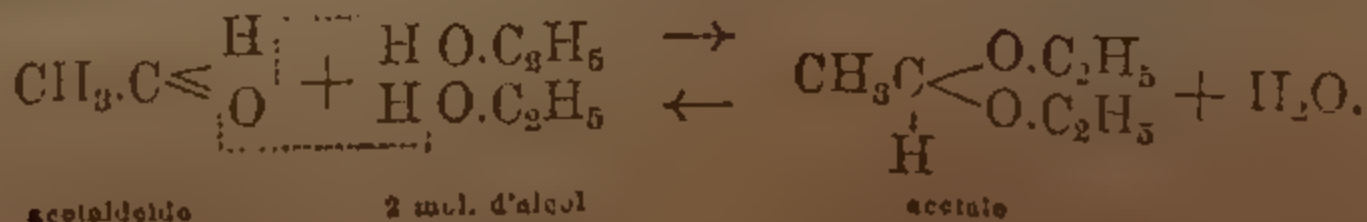
Secondo le nuove norme di nomenclatura (Ginevra, 1892) le aldeidi devono essere contradistinte dal suffisso *ale* aggiunto al nome dell'idrocarburo, da cui esse derivano; le aldeidi solforate dal suffisso *tiale*. Così avremo:

Aldeide metilica . . $= C.COH =$ *metanale*
» etilica. . . $= CH_3COH =$ *etanale*.
» solfoetilica . $= CH_3CSH =$ *etane-tiale*.

Sono per lo più liquidi senza colore, volatili; in soluzione ammoniacale riducono il nitrato di argento. Con l'ammoniaca in sol. eterea formano composti cristallizzati detti *ammonaldeidi*; per es.:

$$CH_3.COH + NH_3 = CH_3.CH\!<^{NH_2}_{OH}.$$

Anche coi bisolfiti alcalini si uniscono, dando origine a composti cristallizzati (v. pag. 461), che si scompongono e riproducono l'aldeide libera, se si fanno bollire con soluzione di carbonato alcalino.

Le aldeidi si possono unire facilmente a due molecole di alcol eliminando una molecola d'acqua. I composti, che così si ottengono, diconsi ***acetali*** e si formano mescolando le aldeidi secche con acido cloridrico alcolico all'1%. La reazione (che è invertibile) può così rappresentarsi:

$$\underset{\text{acetaldeide}}{CH_3.C\!\leqslant^{H}_{O}} + \underset{\text{2 mol. d'alcol}}{\begin{matrix}H\,O.C_2H_5\\H\,O.C_2H_5\end{matrix}} \begin{matrix}\rightarrow\\\leftarrow\end{matrix} \underset{\text{acetale}}{\underset{H}{CH_3C}\!<^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5}} + H_2O.$$

Il più comune degli acetali è il *metilale* (etere metilend metilico, $\frac{H}{H}\!>\!C\!<\!\frac{O.CH_3}{O.CH_3}$ che si ottiene distillando l'alcol metilico con acido solforico diluito). Liquido che bolle a 42° peso specif. = 0,8551 a 17°.

Coll'acido cianidrico le aldeidi dànno prodotti di addizione, che prendono il nome di ***cianidrine*** o sono veri e propri nitrili; quindi per saponificazione formano degli acidi, contenenti anche un ossidrile alcolico, detti perciò ***ossiacidi*** o *acidi alcoli*:

$$R.C\!<\!{}^{O}_{H} + HCN \rightarrow R.CH\!<\!{}^{OH}_{CN} \rightarrow R.CH\!<\!{}^{OH}_{CO.OH}.$$

Per es. l'aldeide etilica dà coll'acido cianidrico un liquido (*lattonitrile* $= CH_3CH\!<\!{}^{OC}_{CN}$, che la potassa trasforma in ammoniaca ed acido lattico (*ossipropionico*) $= CH_3.CH(OH).CO_2H$.

Si uniscono pure con l' idrossilammina e con la fenilidrazina, producendo importanti composti, che saranno studiati in seguito (pag. 461).

Le aldeidi dànno facilmente origine a varî polimeri; condensandosi 2 o più molecole di un'aldeide in una sola molecola, si producono sostanze di proprietà fisiche ben diverse.

Aldeide metilica o ***formaldeide*** (*metanale*) = H.COH. — Si prepara facendo passare vapore di alcol metilico misto ad aria, per un tubo in cui sia una spirale di platino o di rame infuocata, oppure, ossidando l'alcol metilico con biossido di manganese ed acido solforico diluito. Si ottiene un liquido in cui l'aldeide è sciolta. Allo stato di gas è senza colore, si liquefà a — 21°, fa lagrimare gli occhi, ed irrita le narici. Assorbe ossigeno e si muta in acido formico; è fortemente antisettica ed anche la sua soluzione è assai usata per tale proprietà in medicina, col nome di *formalina*.

Per la riunione di 3 molecole di formaldeide si produce un polimero cristallino, fusibile a 172°, che sublima a 100° e chiamasi *paraformaldeide* o ***triossimetilène*** $= C_3H_6O_3$; che riscaldato con acqua a temperatura di 130° si muta di nuovo in formaldeide = H.COH.

Aldeide etilica o ***acetaldeide*** (*etanale*) $= CH_3.COH$. — Si ottiene in varî modi:

1° ossidando l'alcol etilico con biossido di manganese, o bicromato potassico ed acido solforico diluito;

2° distillando a secco un miscuglio di formiato ed acetato calcico;

3° facendo passare un miscuglio di vapore di alcol ed aria sopra platino spugnoso. Il liquido che si raccoglie è una soluzione impura, dalla quale poi con distillazione frazionata verso 50° si raccoglie una soluzione concentrata di aldeide. Da una soluzione eterea di questa con l'ammoniaca precipita l'ammonaldeide ($C_2H_4O.NH_3 = CH_3.CH.OH.NH_2$) ben cristallizzata. Facendo in ultimo scaldare l'ammonaldeide con acido solforico diluito, si ottiene aldeide pura.

L'aldeide etilica, o acetaldeide, è un liquido di odore soffocante: la sua densità è = 0,8009 a 0°; bolle a 21°. Si scioglie nell'acqua nell'alcol e nell'etere.

Dalle soluzioni ammoniacali dei sali di argento riduce o fa deporre il metallo, che aderisce come specchio metallico sul vetro e sulla porcellana. All'aria assorbe ossigeno e si muta in acido acetico; è perciò difficile a conservarsi. A bassa temperatura si converte in *metaldeide*, sostanza bianca, cristallizzata, che sublima al di sopra di 100°; ma a 116° ritorna in parte allo stato di aldeide ordinaria. La metaldeide è adunque un polimero dell'aldeide etilica $= (C_2H_4O)_n$. Piccole quantità di acidi liberi o di alcuni sali (cloruro di zinco) la cambiano nella *paraldeide* $= C_6H_{12}O_3$, altro polimero che è liquido, cristallizzabile al di sotto di $+10°$, e bolle a 124°. Anche questo polimero scaldato ritorna allo stato di aldeide ordinaria.

Importante è il fenomeno che avviene quando si scalda l'aldeide etilica con poco cloruro di zinco: 2 molecole di aldeide si condensano, si elimina 1 molecola di acqua, e si forma una nuova aldeide non satura, che contiene un numero di atomi di carbonio doppio dell'aldeide etilica:

$$2\,CH_3.COH = \underset{\text{crotonaldeide}}{C_4H_6N} + H_2O.$$

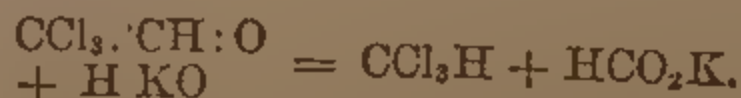
Col cloro, coll'acido cloridrico e con altri reagenti si ottengono dall'aldeide etilica diversi prodotti di condensazione, la sostituzione dei quali è molto più complicata di quella della sostanza da cui derivano. Nella crotonaldeide, per es., dei 4 atomi di carbonio, due sono uniti tra loro per un doppio legame $>C=C<$, analogo a quello che trovasi nell'etile. Studieremo perciò la crotonaldeide ed altri composti, contenenti il doppio legame fra atomi di carbonio tra i derivati dell'etilene. (V. pag. 475).

Tra i prodotti sostituiti dell'aldeide etilica (*etanale*) ricorderemo:

la monocloroacetaldeide $= CH_2Cl.COH$ che bolle a 85°
la dicloroacetaldeide $= CHCl_2.COH$ » » 89°
la tricloroacetaldeide o *cloralio* $= CCl_3COH$ » » 97°.

Il **Cloralio** preparasi per l'azione del cloro secco sull'alcol etilico. L'azione del cloro deve prima esercitarsi a lungo sull'alcol freddo, ma dopo alcuni giorni la temperatura deve esser portata prima a 60° poi a 100°. Deve ritenersi che si formi dapprima (per l'azione ossidante del cloro) aldeide etilica, la quale forma poi *acetale*, *dicloroacetale* e *tricloroacetale*. Dal prodotto finale il cloralio viene liberato per distillazione con H_2SO_4 concentrato.

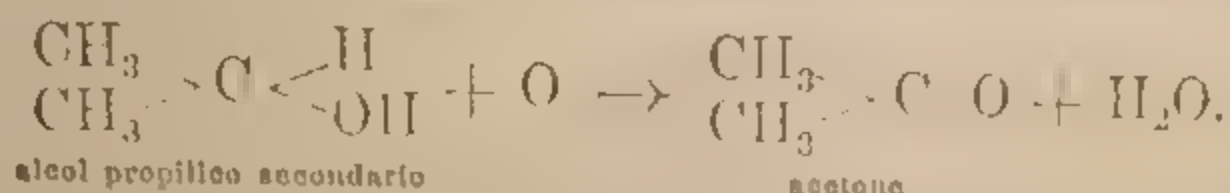
Il cloralio cogli alcali si scinde in cloroformio e formiato alcalino:

$$\begin{matrix} CCl_3.CH:O \\ +\ H\,KO \end{matrix} = CCl_3H + HCO_2K.$$

Ciò spiega la formazione del cloroformio per azione del cloro e degli alcali sull'alcol, acetone, ecc. Il cloralio è liquido che bolle a 97°, si unisce con l'acqua per formare idrato di cloralio: $\left(CCl_3.COH + H_2O = CCl_3CH < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right)$ in grossi cristalli, che fondono a 57° in un liquido che distilla verso 97°. È un potente soporifero, e come tale usato in medicina. L'idrato di cloralio è uno dei pochi composti che abbiano due ossidrili uniti allo stesso atomo di carbonio.

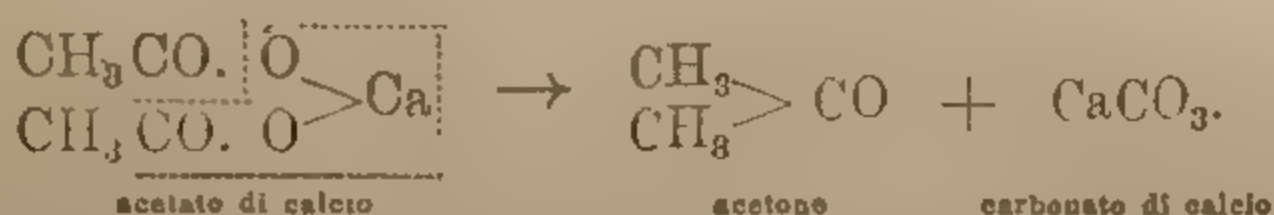
Diamo infine la formola di alcuni omologhi superiori delle aldeidi sopra descritte:

propilaldeide (propanale) $= C_3H_6O$ ossia: $CH_3.CH_2.COH$; bolle a 49°
butilaldeide (butanale) $= C_4H_8O$ » $CH_3.CH_2.CH_2.COH$; bolle a 75°
isobutilaldeide (metilpropanale) $= C_4H_8O$ » $(CH_3)_2.CH.COH$; bolle a 61°
amilaldeide normale (pentanale) (o valeraldeide) $= C_5H_{10}O$ » $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.COH$; bolle a 103°
aldeideenantica $= C_7H_{14}O$ » $CH_3.[CH_2]_4.COH$; bolle a 155°.

19. **Acetoni o chetoni.** — Ossidando moderatamente gli alcoli secondarî si ottengono composti isomeri alle aldeidi, ma che differiscono per alcune proprietà da esse e vengono detti ***acetoni*** o *chetoni*:

$$\underset{\text{alcol propilico secondario}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}} + O \longrightarrow \underset{\text{acetone}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C{:}O} + H_2O.$$

Questi composti si ottengono anche per distillazione dei sali degli acidi grassi e specialmente dei rispettivi sali di calcio, come vedremo nel parlar del primo e più importante termine di questa serie, che fu detto acetone appunto per il suo ordinario modo di preparazione.

Acetone $= C_3H_6O$. — Distillando a secco un acetato alcalino o alcalino-terroso si raccoglie l'acetone:

$$\underset{\text{acetato di calcio}}{\begin{matrix}CH_3CO.O\\CH_3CO.O\end{matrix}\!>\!Ca} \longrightarrow \underset{\text{acetone}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CO} + \underset{\text{carbonato di calcio}}{CaCO_3}.$$

Si forma anche nella distillazione a secco del legno, dello zucchero e di molti altri prodotti vegetali.

È liquido dotato di odore etereo; è più leggiero dell'acqua (densità = 0,814 a 0), bolle a 56°; sciogliesi nell'acqua, nell'alcol e nell'etere. Forma con i bisolfiti alcalini composti cristallizzati. L'idrogeno nascente lo muta in alcol isopropilico; gli ossidanti energici lo scindono in acido acetico ed acido formico:

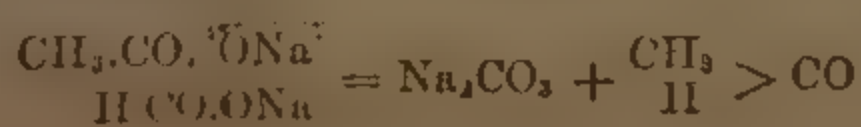
$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CO + 3\,O \longrightarrow CH_3.CO.OH + H.CO.OH.$$

Si conoscono il cloruro $= (CH_3)_2CCl_2$, il solfuro $= (CH_3)_2CS$ e varî altri prodotti di sostituzione cogli alogeni, tra i quali citeremo il monocloracetone $= \begin{matrix}CH_3\\CH_2Cl\end{matrix}\!>\!CO$, che bolle a 119°; l'α-dicloracetone $\begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix}\!>\!CO$, bolle a 120°; il β-dicloracetone $\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\!>\!CO$, che fonde a 45°, ecc.

I composti omologhi all'acetone sono costituiti dal gruppo CO unito con due alchili: e quindi gli acetoni hanno una stretta parentela con le aldeidi, e presentano anche proprietà in qualche modo somiglianti, ma ne differiscono perchè nelle aldeidi CO è unito con un solo radicale alcolico; quindi l'aggruppamento caratteristico delle due classi di sostanze è rappresentato da formole di struttura un po' differenti:

$$\underset{\text{acetone}}{\begin{matrix}R'\\R\end{matrix}\!>\!CO} \qquad \underset{\text{aldeide}}{\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!CO.}$$

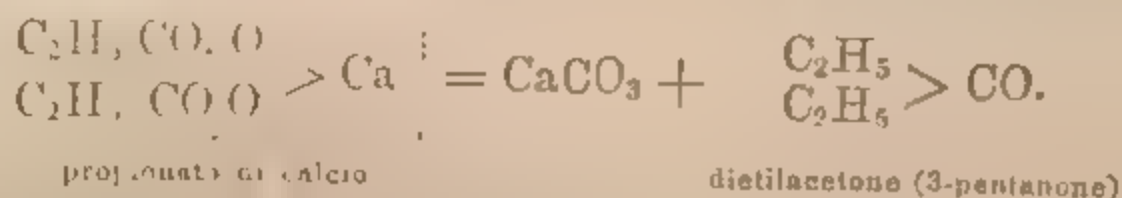
Anche pel modo con cui si ottengono, aldeidi e acetoni manifestano analogie di comportamento: dicemmo infatti che si ottiene l'aldeide etilica distillando un acetato con un formiato (pag. 456).

$$\begin{matrix}CH_3.CO.ONa\\H.CO.ONa\end{matrix} = Na_2CO_3 + \begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!>\!CO$$

mentre distillando a secco il solo acetato sodico si ottiene acetone.

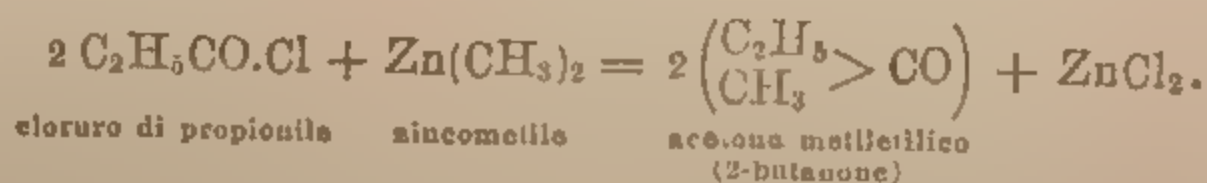
Gli acetoni si ottengono da molte reazioni fra cui principalmente:

1° per distillazione a secco degli acetati alcalino-terrosi e dei loro sali omologhi di serie più elevate (propionati, butirrati, ecc.). Abbiamo visto come si prepari l'acetone per distillazione dell'acetato di calcio, parimenti:

$$\begin{matrix} C_2H_5CO.O \\ C_2H_5CO.O \end{matrix} > Ca = CaCO_3 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CO.$$

propionato di calcio — dietilacetone (3-pentanone)

2° facendo reagire due molecole di un cloruro acido con una di zinco alchile. Per es.:

$$2\,C_2H_5CO.Cl + Zn(CH_3)_2 = 2\left(\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > CO\right) + ZnCl_2.$$

cloruro di propionile — zincometile — acetone metiletilico (2-butanone)

3° per ossidazione moderata di alcuni ossiacidi organici, con una mescolanza di bicromato potassico e acido solforico.

L'amalgama di sodio (che agisce per l'idrogeno *nascente* cui dà origine) converte gli acetoni in alcoli secondarî:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CO + H_2 \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH.OH.$$

acetone — alcol propilico secondario

Tra gli omologhi dell'acetone citeremo i seguenti:

Acetone bietilico (3-*pentanone*) $= \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CO$, che bolle a 103°.

Acetone metilpropilico (2-*pentanone*) $= \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} > CO$, che bolle a 102° e il suo isomero *metilisopropilico* (3-*metil*-2-*butanone* =) $\begin{matrix} CH_3 \\ (CH_3)_2=CH \end{matrix} > CO$, che bolle a 96°,

Butirrone o **acetone bipropilico** (4-*eptanone*) $= (C_3H_7)_2:CO$ che bolle a 144°.

n-Caprone (6-*endecanone*) $= (C_5H_{11})_2CO$, che fonde a 14°,6 e bolle a 226°.

Metilnonilchetone $= CH_3.CO.C_9H_{19}$. Fonde a + 15°, bolle a 225°. Si trova abbondante nell'olio essenziale della *Ruta graveolens*.

I casi di isomeria negli acetoni, sono molto numerosi. Quando l'isomeria dipende dalla sola diversità degli alchili congiunti al gruppo caratteristico (come nelle ammine), si distingue col nome di *metameria*.

L'acetone bietilico per es. è *metamero* dell'acetone metilpropilico; come la dietilammina è *metamera* della metilpropilammina.

Gli acetoni nella nuova nomenclatura conservano la loro solita desinenza in *one*, riferita alla catena più lunga possibile di atomi di carbonio e sono preceduti, se occorre, da un numero indicante la posizione del gruppo CO.

L'acetone $C_3H_6O = CH_3.CO.CH_3$ si chiamerà propanone;

il dietilacetone $C_5H_{10}O = C_2H_5.CO.C_2H_5$ si chiamerà 3-*pentanone*.

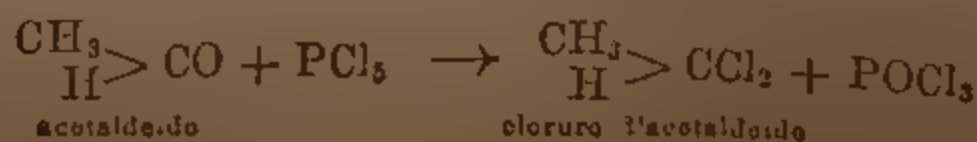
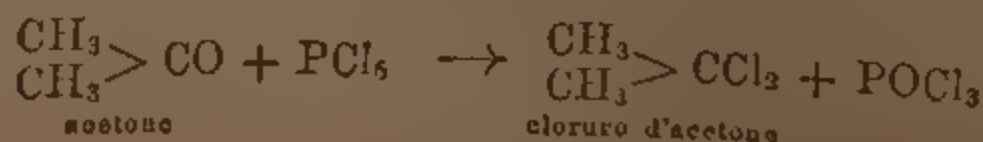
I diacetoni, triacetoni, tioacetoni, saranno designati dai suffissi *dione*, *trione*, *tione*.

50. **Proprietà comuni alle aldeidi ed agli acetoni.** — In entrambi questi composti si può, mediante l'azione del pentacloruro di fosforo, ottenere la sostituzione dell'ossigeno con due atomi di cloro.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CO + PCl_5 \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CCl_2 + POCl_3$$

acetone — cloruro d'acetone

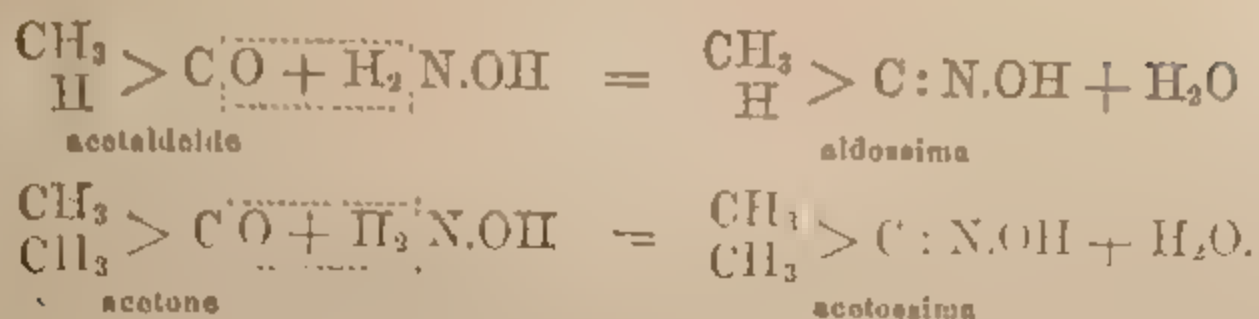
$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > CO + PCl_5 \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > CCl_2 + POCl_3$$

acetaldeido — cloruro d'acetaldeido

Coll'idrossilammina formano composti detti ossime:

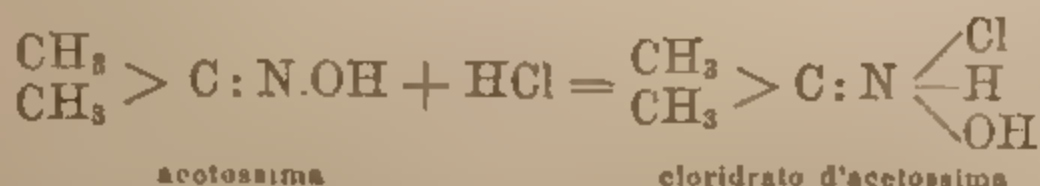
$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > C\,O + H_2\,N.OH = \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > C:N.OH + H_2O$$

acetaldeide — aldossima

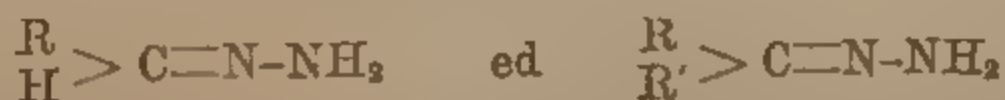
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C\,O + H_2\,N.OH = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C:N.OH + H_2O.$$

acetone — acetossima

Nelle ossime delle aldeidi (aldossime) e dei chetoni (chetossime) l'azoto conserva la proprietà che ha nell'ammoniaca, nell'idrossilammina, ecc., di formare sali divenendo pentavalente. Perciò le ossime hanno comportamento basico, cioè cogli acidi formano sali:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C:N.OH + HCl = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C:N \begin{matrix} \diagup Cl \\ - H \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

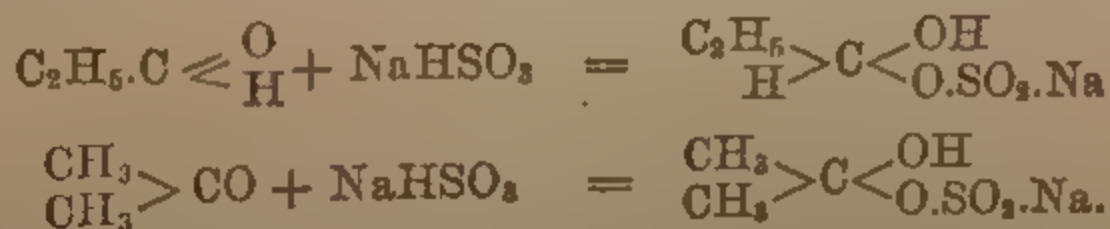
acetossima — cloridrato d'acetossima

ed hanno inoltre comportamento da acidi perchè i metalli possono sostituire l'idrogeno del loro ossidrile.

Anche coll'idrazina le aldeidi e gli acetoni formano composti del tipo:

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix} > C{=}N{-}NH_2 \quad \text{ed} \quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C{=}N{-}NH_2$$

detti **idrazoni**, che sono stabili solo quando un atomo di idrogeno dell'idrazina sia sostituito da radicali organici della serie aromatica, di cui parleremo più avanti.

Coi bisolfiti alcalini in soluzione molto concentrata si hanno *composti bisolfitici* ben cristallizzati:

$$C_2H_5.C \lessgtr \begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + NaHSO_3 = \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ O.SO_2.Na \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CO + NaHSO_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ O.SO_2.Na. \end{matrix}$$

Con acido cianidrico, aldeidi e acetoni dànno le *cianidrine*, vedi pag. 457. Le aldeidi ed i chetoni addizionano i magnesioalogenalchili e i loro prodotti di addizione decomposti con acqua, dànno rispettivamente un alcol secondario o terziario:

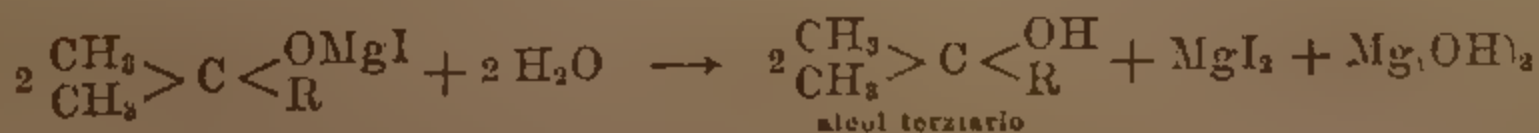
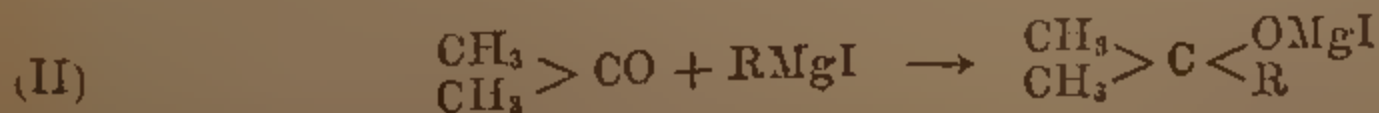
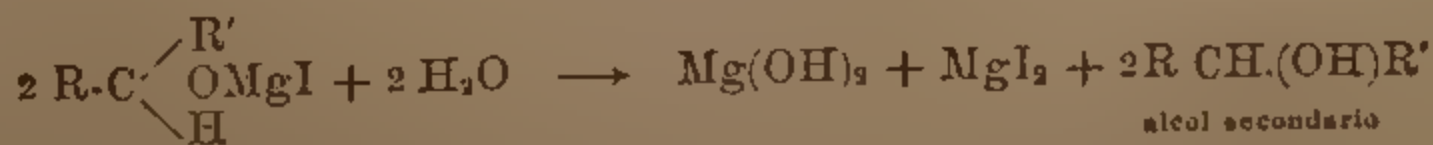
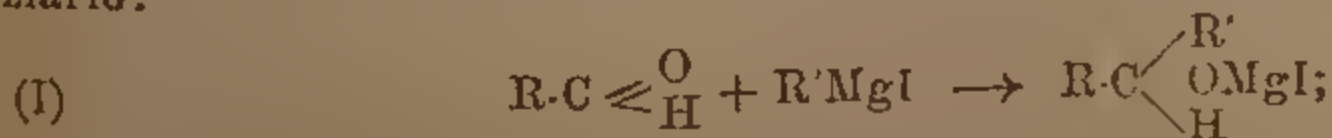
(I) $$R{\cdot}C \lessgtr \begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + R'MgI \longrightarrow R{\cdot}C \begin{matrix} \diagup R' \\ OMgI; \\ \diagdown H \end{matrix}$$

$$2\,R{\cdot}C \begin{matrix} \diagup R' \\ OMgI \\ \diagdown H \end{matrix} + 2\,H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + MgI_2 + 2R\,CH.(OH)R'$$

alcol secondario

(II) $$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CO + RMgI \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OMgI \\ R \end{matrix}$$

$$2\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OMgI \\ R \end{matrix} + 2\,H_2O \longrightarrow 2\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ R \end{matrix} + MgI_2 + Mg(OH)_2$$

alcol terziario

51. Composti a funzione mista. — In alcuni composti già citati esistono due diversi gruppi atomici, che determinano speciali e diverse funzioni nei composti che li contengono. Così per esempio negli ***amminoacidi*** la esistenza contemporanea del carbossile -CO.OH e del gruppo amminico $-NH_2$ (*sostituente idrogeno collegato al carbonio*), fa sì che questi composti posseggano ad un tempo le funzioni di acido e di ammina (funzione basica).

Negli ***ossiacidi*** (*o acidi-alcoli*) la contemporanea esistenza del *carbossile* e dell'*ossidrile* fa partecipare questi composti delle proprietà degli acidi e degli alcoli.

Del pari possono aversi composti con funzione ***aldeidica-alcolica*** ovvero ***chetonica-alcolica***, e vedremo che a questa serie appartengono le *sostanze zuccherine*. Altri composti a funzione mista sono pure gli ***acidi aldeidici*** e gli ***acidi chetonici*** (es. acido piruvico $CH_3.CO.CO_2H$ ed altri di cui parleremo in seguito), che partecipano della doppia funzione appartenente ai due gruppi atomici caratteristici, che contengono nella loro molecola.

---

52. Carburi etilenici. - ***Etilène*** $= C_2H_4$ (*etène*). — Di questa combinazione dell'idrogeno col carbonio, che forma la parte essenziale del gas illuminante, abbiamo già parlato (pag. 221) e abbiamo detto che si ottiene scaldando l'alcol etilico con acido solforico. Ricordiamo la reazione che avviene; cioè che l'alcol si scinde in acqua ed etilene; e l'acido solforico ritiene l'acqua, mentre l'etilene si svolge:

$$C_2H_6O \rightarrow C_2H_4 + H_2O.$$

In un matraccio di due litri circa, si pone una mescolanza di 24 gr. di alcol e 100 gr. di acido solforico concentrato e si riscalda sino a che non comincia a svolgersi gas. Poi per mezzo di un imbuto munito di lungo tubo infisso nel sughero che chiude il matraccio, si introduce nell'interno a poco alla volta una mescolanza di una parte di alcol e due parti di acido solforico. Il gas che si produce è dal tubo adduttore, infisso esso pure nel sughero del matraccio, condotto a purificarsi a traverso due bottiglie di Woulff poste di seguito, contenenti una acido solforico, l'altra soda caustica. Il gas infine si raccoglie in un gazometro, ove si può conservare. Si può spiegare la formazione dell'etilene come decomposizione dell'acido etilsolforico prima formatosi (vedi pag. 433) $SO_4H.C_2H_5 = H_2SO_4 + C_2H_4$.

Le proprietà di questo gas le abbiamo già studiate insieme alla sua preparazione e dicemmo poi (pag. 226) come si trovi nel gas-luce, ottenuto dai carboni fossili per distillazione secca. Abbiamo detto inoltre che mescolato ad egual volume di cloro, anche nella oscurità, si converte in $C_2H_4Cl_2$ o *bicloruro etilenico*, altrimenti chiamato *liquore degli olandesi*, perchè scoperto da quattro chimici di Olanda. Il bromo produce unendosi coll'etilene un prodotto consimile, cioè il bromuro della formola $C_2H_4Br_2$. Da questo bromuro, fatto reagire a pesi equimolecolari col carbonato potassico ed acqua in un apparecchio a riflusso, si ottiene il ***glicole***, che è il primo *alcol bivalente*, che sia stato conosciuto; la scoperta del quale si deve a Adolfo Wurtz (1856).

Esercizi e problemi. — *Quesiti da risolvere.* — *a*) Quanto acido valerianico potrà ottenersi da 50 gr. di valerianato di zinco?

b) Quanti litri di etano a 20° e 750 m/m di pressione si svolgeranno da 30 gr. di zinco-etile?

c) Quanto ossido di piombo (litargirio) potrà combinarsi con 250 gr. di acido oleico? (L'acido è monobasico ed ha la formola $(C_{17}H_{33}CO.OH)$.

d) Quanto acetone può ottenersi dall'ossidazione di 100 gr. di alcol propilico secondario?

Olefine $= C_nH_{2n}$. — Nell'etilene i due atomi di carbonio sono legati tra loro per due valenze: $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$. Questo è il primo termine di una serie di idrocarburi, nei quali esistono sempre due atomi di carbonio tra loro congiunti per doppio legame. Questi idrocarburi si chiamano *olefine* e sono rappresentati dalla formola generale C_nH_{2n}; contengono quindi due atomi di idrogeno di meno delle paraffine.

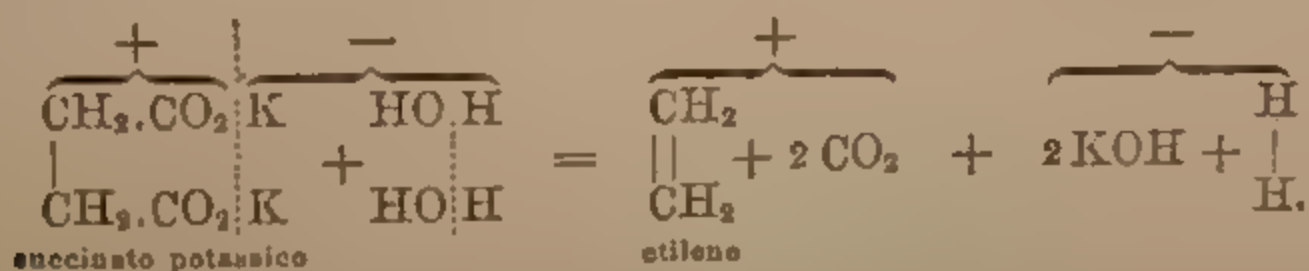
Oltre che per eliminazione di acqua dagli alcoli questi idrocarburi possono essere ottenuti:

1°. Nella distillazione delle sostanze organiche complesse (es. nel gas illuminante, al 4-5 %).

2°. Per eliminazione degli idracidi dai derivati alogenici degli idrocarburi saturi: es.:

$$C_3H_7I + KOC_2H_5 = KI + C_3H_6 + C_2H_5OH.$$

3°. Per elettrolisi dei sali potassici di alcuni acidi bicarbossilici saturi. Così per elettrolisi del succinato potassico (confronta etano a pag. 410) si ha etilene (Kékülé):

$$\underbrace{\begin{matrix} CH_2.CO_2 \vdots K \\ | \\ CH_2.CO_2 \vdots K \end{matrix}}_{\text{succinato potassico}} + \begin{matrix} HO \vdots H \\ \\ HO \vdots H \end{matrix} = \underbrace{\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}}_{\text{etilene}} + 2\,CO_2 + 2\,KOH + \begin{matrix} H \\ | \\ H. \end{matrix}$$

Serve per reattivo di questi idrocarburi, l'addizione di bromo con cui si formano derivati $C_nH_{2n}Br_2$ o una soluzione diluita di permanganato potassico e carbonato sodico che si scolora (reattivo di Baeyer).

Le olefine formano una serie omologa di carburi, che si trovano mescolati con le paraffine nel petrolio di Russia, col metano nel gas-luce e si combinano coll'acido solforico. I carburi olefinici possono addizionare 2 atomi di idrogeno e trasformarsi in paraffine. Il primo termine delle olefine (metilène $= CH_2$) non esiste libero, ma si conoscono diversi suoi derivati (es. il cloruro CH_2Cl_2 v. pag. 417).

Diamo qui uno specchio dei più importanti di questi carburi:

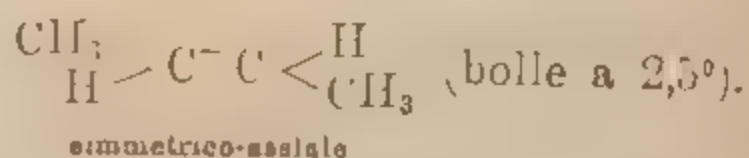
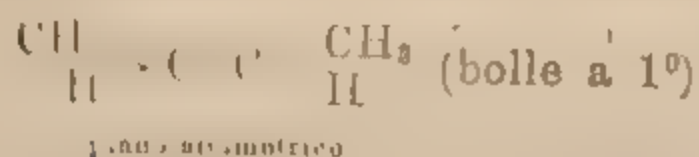
Nome	Formula	Punto di ebollizione	Nome	Formula	Punto di ebollizione
Etilene	C_2H_4	— 103°	Eptilene	C_7H_{14}	98°
Propilene	C_3H_6	— 48°	Octilene	C_8H_{16}	124°
n-Butilene	C_4H_8	— 5°	Nonilene	C_9H_{18}	153°
n-Amilene	C_5H_{10}	+ 35°	Decilene	$C_{10}H_{20}$	172°
Esilene	C_6H_{12}	68°	Undecilene	$C_{11}H_{22}$	195°

L'isomeria in questi idrocarburi può dipendere da ramificazione delle catene sostituenti o dalla posizione del doppio legame. Così si hanno tre butileni (*buteni*):

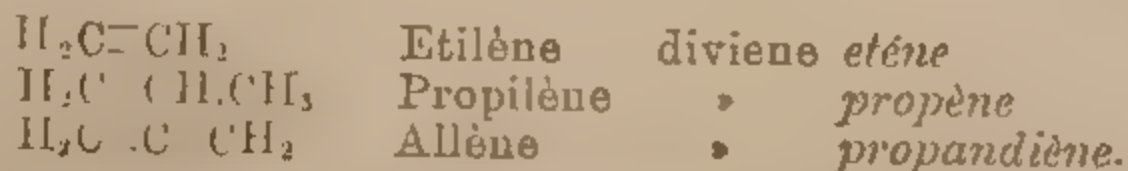
(I) $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ — n-Butilene (1-butene)
(II) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ — Pseudobutilene (2-butene)
(III) $CH_2{=}C(CH_3)_2$ — Isobutilene (metilpropene)

Lo pseudobutilene però è conosciuto in due isomeri geometrici a seconda che la simmetria si verifica secondo un piano o secondo un'asse:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \text{ (bolle a 1°)} \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix} \text{ (bolle a 2,5°)}.$$

piano simmetrico — simmetrico-assiale

Alla formola C_5H_{10} corrispondono cinque isomeri e un maggior numero per gli omologhi superiori.

A questi carburi non saturi è stata data nel Congresso di Ginevra la desinenza in *ene*, già proposta da Hoffmann, se il doppio legame è uno solo: *diène* se sono due, *triène* se sono tre, ecc. Es.:

$H_2C=CH_2$	Etilène	diviene	*eténe*
$H_2C=CH.CH_3$	Propilène	»	*propène*
$H_2C=C=CH_2$	Allène	»	*propandiène.*

Per indicare la posizione del doppio legame o vengono considerati come etileni sostituiti, ovvero si numerano gli atomi della catena più lunga e si indica il doppio legame colla lettera Δ ed il numero ordinativo del primo atomo di carbonio unito con doppio legame. Così l'idrocarburo:

$$CH_3.CH_2.CH=CH.CH_3$$

si dice *metil-etil etilene* ovvero *Δ_2-pentene.*

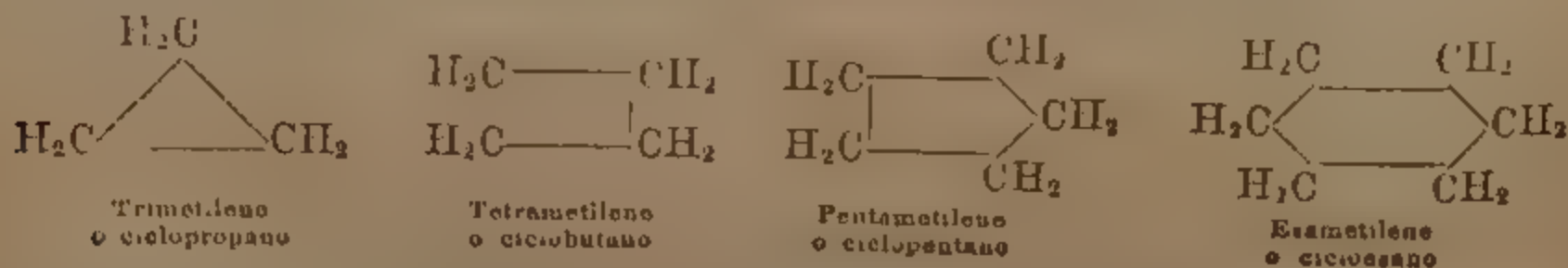
Gli atomi di idrogeno di questi idrocarburi possono (sebbene con maggior difficoltà) essere sostituiti da gruppi analoghi a quelli che abbiamo studiato nei derivati delle paraffine. Così dall'etilene si ha un radicale $H_2C=CH-$ detto *vinile* di cui si conosce il derivato $H_2C=CH.OH$ che è l'*alcol vinilico*: ma i derivati non saturi (ossia in cui conservasi il doppio legame) più importanti sono i composti allilici. (Vedi a pag. 174.)

Vi è poi una serie di idrocarburi isomeri colle olefine, che si distinguono da queste per avere quasi mancante il potere additivo verso gli alogeni, che caratterizza quelle. Sono dette **cicloparaffine** per la loro somiglianza di comportamento chimico cogli idrocarburi saturi. Si deve ammettere che esse contengano una catena chiusa (ciclo) di atomi di carbonio. Si hanno così:

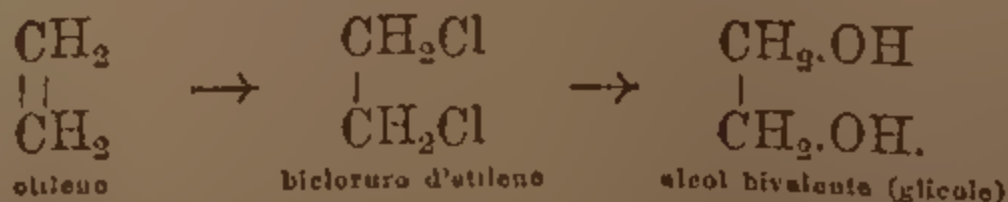
H_2C / H_2C — CH_2 (anello a tre)
Trimetilene o ciclopropano

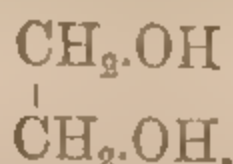
H_2C — CH_2 / H_2C — CH_2 (anello a quattro)
Tetrametilene o ciclobutano

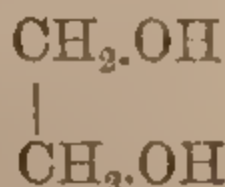
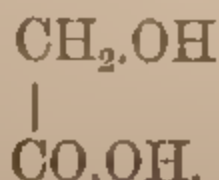
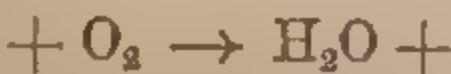
H_2C — CH_2 / H_2C — CH_2 — CH_2 (anello a cinque)
Pentametilene o ciclopentano

H_2C — CH_2 / H_2C — CH_2 / H_2C — CH_2 (anello a sei)
Esametilene o cicloesano

Di questi idrocarburi, che trovansi anche nei petroli naturali e dei loro derivati parleremo in seguito insieme agli altri composti ciclici.

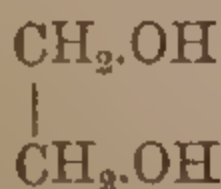
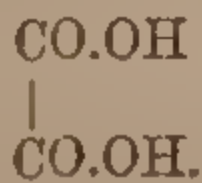
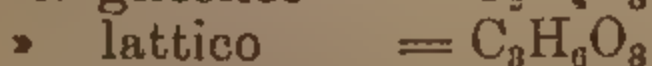
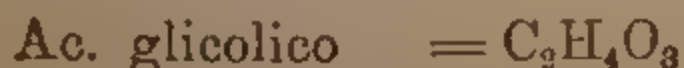
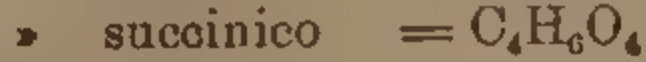
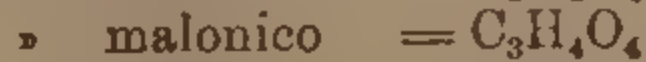
53. Alcoli bivalenti. — Dalle olefine si ottengono facilmente prodotti di addizione con due atomi di un alogeno; ora quando tali sostanze sono fatte reagire cogli idrati metallici i due atomi di alogeno sono sostituiti da due ossidrili e si hanno alcoli bivalenti:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \\ \text{etilene} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \\ \text{bicloruro d'etilene} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH. \\ \text{alcol bivalente (glicole)} \end{matrix}$$

Gli alcoli monovalenti sono caratterizzati da un solo gruppo OH: gli alcoli bivalenti o *glicoli* ne comprendono due, come si rileva dalle

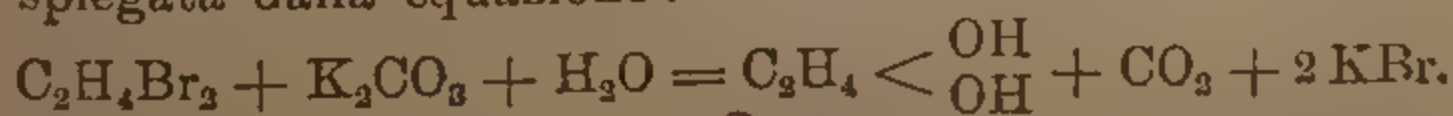
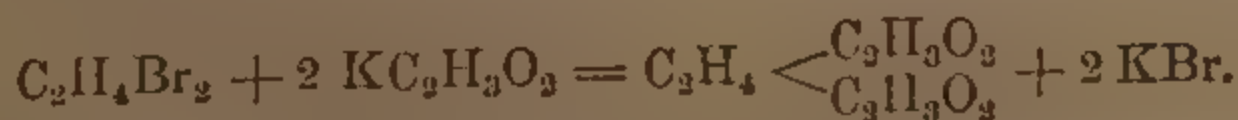
formole di struttura poste qui appresso a confronto:

$$\underset{\text{alcol etilico}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}} \qquad \underset{\text{glicole (alcol bivalente)}}{\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH. \end{matrix}}$$

Quindi dagli alcoli bivalenti per azione dell'ossigeno si ottengono due serie di acidi. Quelli della prima (ossiacidi) si formano come gli acidi grassi $C_nH_{2n}O_2$ per aggiunta di 1 atomo di ossigeno ed eliminazione di H_2, ma in questi rimane ancora un ossidrile alcolico:

$$\underset{\text{glicole}}{\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}} + O_2 \rightarrow H_2O + \underset{\text{acido glicolico (ossiacido monobasico)}}{\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.OH. \end{matrix}}$$

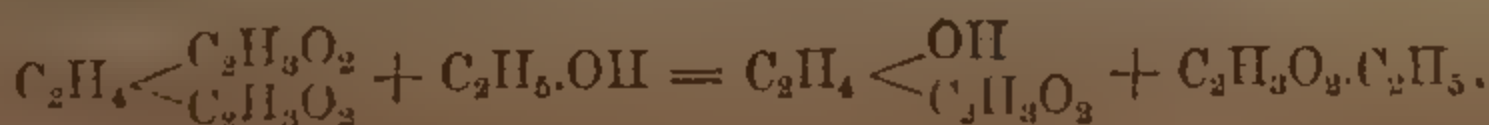
La seconda serie di acidi si produce per sostituzione di 2 O a 4 H, quindi tutti e due i gruppi caratteristici si cangiano in carbossili:

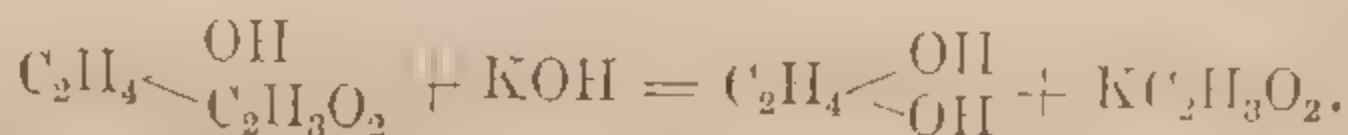
$$\underset{\text{glicole}}{\underbrace{\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}}} + 2\,O_2 \rightarrow 2\,H_2O + \underset{\text{acido ossalico (bibasico)}}{\underbrace{\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH. \end{matrix}}}$$

Dagli alcoli bivalenti, adunque, discendono per ossidazione le due serie omologhe di acidi: gli ossiacidi (acidi-alcoli) e gli acidi bibasici:

Ossiacidi $= C_nH_{2n}O_3$		Acidi bibasici $= C_nH_{2n-2}O_4$	
Ac. glicolico	$= C_2H_4O_3$	Ac. ossalico	$= C_2H_2O_4$
» lattico	$= C_3H_6O_3$	» malonico	$= C_3H_4O_4$
» isibutirrico	$= C_4H_8O_3$	» succinico	$= C_4H_6O_4$
ecc. ecc.		ecc. ecc.	

Glicole o etilènglicole (*etandiolo*) $= C_2H_4(OH)_2$. — La formazione del glicole per azione del carbonato potassico sul bromuro d'etilene è spiegata dalla equazione:

$$\underset{\text{bromuro etilenico}}{C_2H_4Br_2} + K_2CO_3 + H_2O = \underset{\text{etilenglicole}}{C_2H_4 < {}^{OH}_{OH}} + CO_2 + 2\,KBr.$$

Ordinariamente si prepara scaldando il bromuro etilenico con acetato potassico ed alcol in un apparecchio a riflusso, insino a tanto che il bromuro non è tutto scomposto: per tal modo il dibromuro è mutato in diacetato:

$$C_2H_4Br_2 + \underset{\text{acetato potassico}}{2\,KC_2H_3O_2} = \underset{\text{diacetato etilenico}}{C_2H_4 < {}^{C_2H_3O_2}_{C_2H_3O_2}} + 2\,KBr.$$

Il diacetato è poi dall'alcol trasformato in monoacetato:

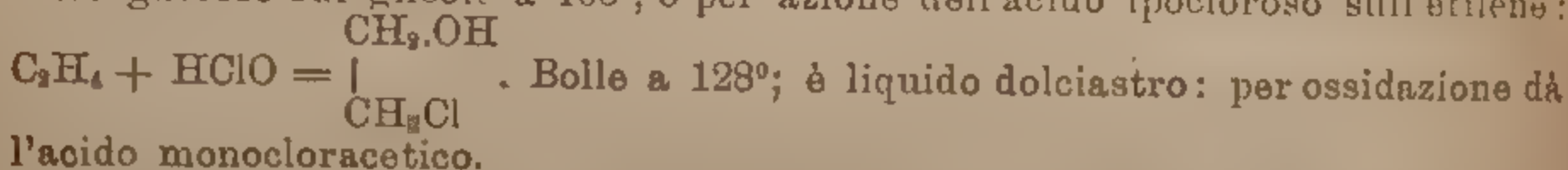
$$C_2H_4 < {}^{C_2H_3O_2}_{C_2H_3O_2} + C_2H_5.OH = \underset{\text{monoacetato etilenico}}{C_2H_4 < {}^{OH}_{C_2H_3O_2}} + \underset{\text{acetato etilico}}{C_2H_3O_2.C_2H_5}.$$

Il monoacetato etilenico separato per distillazione dall'alcol e dall'etere acetico, si scompone con idrato potassico o idrato baritico, e il glicole che si produce, si purifica con nuova distillazione:

$$C_2H_4\begin{matrix}OH\\C_2H_3O_2\end{matrix} + KOH = C_2H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + KC_2H_3O_2.$$

Il glicole è liquido poco scorrevole, senza odore con leggiero sapore dolce, che bolle a 197°,5, fonde a — 11°,5, ed ha un peso specifico = 1,125: si unisce in tutte le proporzioni con l'acqua e l'alcol, ma non si scioglie quasi punto nell'etere.

Assai grande è il numero dei prodotti che possono ottenersi dal glicole e dai suoi derivati più prossimi: ma noi dobbiamo limitarci ai pochi qui appresso indicati.

Ossido etilenico = C_2H_4O (*ossi-etène*). - Si ottiene dalla reazione, che ha luogo tra la *cloridrina etilenica* e la potassa caustica; bolle a 14°.

Cloridrina etilenica = $C_2H_4Cl.OH$. — Si ottiene per azione di acido cloridrico gassoso sul glicole a 160°, o per azione dell'acido ipocloroso sull'etilene:

$C_2H_4 + HClO = \begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CH_2Cl\end{matrix}$. Bolle a 128°; è liquido dolciastro: per ossidazione dà l'acido monocloracetico.

Cloruro etilenico = $C_2H_4Cl_2$ detto anche *liquore degli olandesi* (pag. 222 e 418).

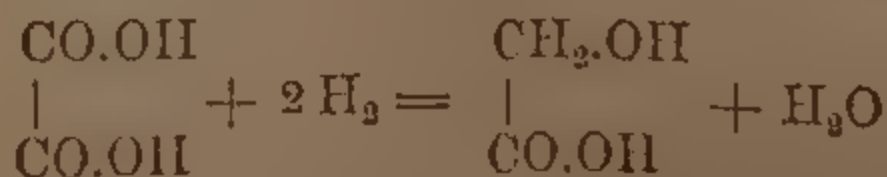
Eteri del glicole. — Si sono poco avanti conosciuti due eteri composti del glicole (acetati): uno basico ed uno neutro: il 1° = $C_2H_4\begin{matrix}OH\\O.C_2H_3O\end{matrix}$ è liquido miscibile con acqua che bolle a 182°; il 2° = $C_2H_4\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{matrix}$, che è liquido neutro, bolle a 186° e si forma anche facendo agire il bromuro etilenico con acetato di argento. Sono noti anche molti altri eteri che il glicole forma con acidi organici e minerali.

Derivati tioetilenici. — Accenneremo alla esistenza del solfuro = C_2H_4S, e del mercaptano etilenico (*etanditiolo*) = $C_2H_4\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$: i quali si producono per l'azione del bromuro etilenico sul solfuro e sul solfidrato potassico.

Omologhi superiori del glicole. — Citeremo i seguenti:

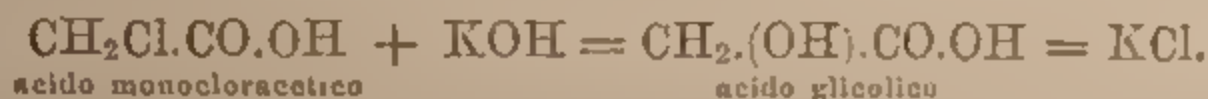
l'α-**propilenglicole** (1, 2-*propandiolo*) $CH_3.CH(OH).CH_2(OH)$, che bolle a 188°
il **trimetilenglicole** (1, 3-*propandiolo*) $CH_2(OH).CH_2.CH_2(OH)$, che bolle a 216°
il β-γ-**butilenglicole** (2, 3-*butandiolo*) $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$, che bolle a 184°
l'**isobutilenglicole** (2 *metil*-1-2-*propandiolo*) $(CH_3)_2C(OH).CH_2(OH)$, che bolle a 177°
il β-**butilenglicole** (1, 3-*butandiolo*) $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2(OH)$, bolle a 207, ecc.

54. **Ossiacidi monobasici.** - ***Acido glicolico*** = $C_2H_4O_3$ (*ac. etanoloico*). — Si trova raramente nelle piante; comparisce nell'uva acerba e nelle foglie della vite selvatica (*Ampelopsis*). Si forma ossidando il glicole, oppure per l'azione dell'H nascente sull'acido ossalico:

$$\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} + 2H_2 = \begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} + H_2O$$

e anche per l'azione degli idrati alcalini sull'acido monocloracetico; nel quale caso l'OH sostituisce il cloro, e per conseguenza l'acido glicolico è anche detto ***acido ossiacetico.***

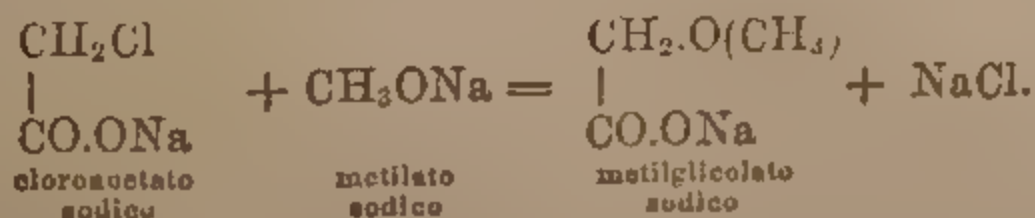
Si satura con potassa in eccesso una soluzione di acido monocloracetico, e si fa bollire: appena si conosce che il liquido è divenuto acido si aggiunge altra potassa caustica. Quando il liquido dopo lunga ebollizione si conserva alcalino, si neutralizza con acido cloridrico; su di esso si versa solfato di rame, che fa precipitare il glicolato di rame; e questo, raccolto e scomposto con acido solfidrico, dà l'acido glicolico libero.

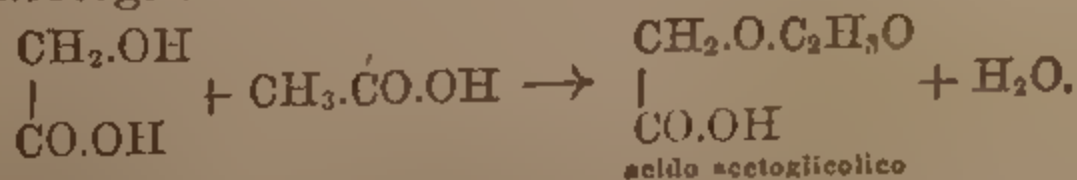
La trasformazione dell'acido monocloracetico in acido glicolico è spiegata dallo schema seguente:

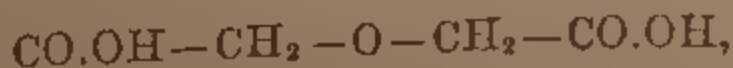
$$\underset{\text{acido monocloracetico}}{CH_2Cl.CO.OH} + KOH = \underset{\text{acido glicolico}}{CH_2.(OH).CO.OH} = KCl.$$

È solido, cristallino e fonde a 80°; i suoi cristalli sono deliquescenti e si sciolgono facilmente nell'alcol e nell'etere.

I glicolati alcalini sono deliquescenti; quello di argento $= C_2H_3O_3Ag.H_2O$ è poco solubile; il glicolato di calcio cristallizza con 3 molecole di acqua. Il glicolato etilico $= CH_2(OH).CO.O(C_2H_5)$ bolle a 160°.

I radicali alcolici possono sostituire anche l'idrogeno dell'ossidrile alcolico; in questo modo si formano gli acidi metilglicolico, etilglicolico, ecc. Si ottengono questi derivati dall'acido monocloracetico per l'azione del corrispondente alcolato alcalino:

$$\underset{\text{cloroacetato sodico}}{\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CO.ONa \end{array}} + \underset{\text{metilato sodico}}{CH_3ONa} = \underset{\text{metilglicolato sodico}}{\begin{array}{l} CH_2.O(CH_3) \\ | \\ CO.ONa \end{array}} + NaCl.$$

L'idrogeno dell'ossidrile alcolico dell'acido glicolico può essere sostituito anche da un radicale acido; basta fare agire a caldo l'acido glicolico con gli acidi monobasici; così per es., scaldando insieme acido glicolico ed acetico si ottiene l'acido acetoglicolico:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + CH_3.CO.OH \longrightarrow \underset{\text{acido acetoglicolico}}{\begin{array}{l} CH_2.O.C_2H_3O \\ | \\ CO.OH \end{array}} + H_2O.$$

Si conosce l'acido *diglicolico* $= C_4H_6O_5$, che è un'anidride alcolica dell'acido glicolico, e risulta dalla condensazione di 2 molecole di questo acido con l'eliminazione di una molecola di acqua; fonde a 148°, esso è bibasico, quindi la sua formola di costituzione è:

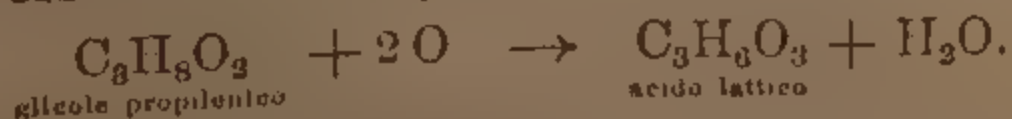
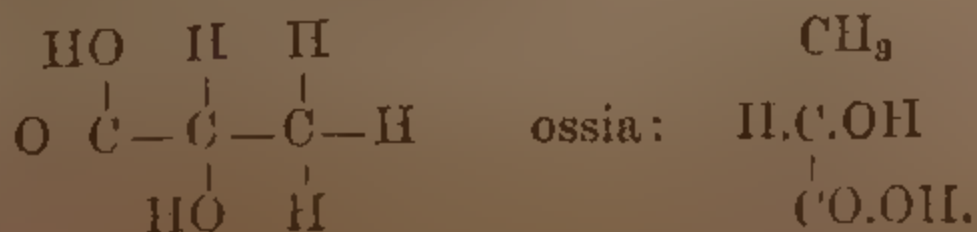
$$CO.OH-CH_2-O-CH_2-CO.OH,$$

confermata dal fatto che si ottiene dall'acido monocloracetico con ossidi metallici.

Acido lattico o *acido ossipropionico* $= C_3H_6O_3$.

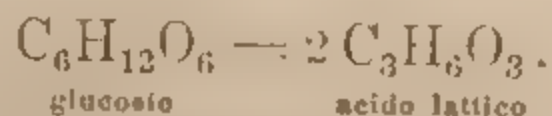
Si conoscono i due isomeri (α e β, vedi pag. 419): l'acido lattico ordinario (*α-ossipropionico* o *2-propanoloico*) è otticamente inattivo e si ottiene per l'ossidazione del glicole propilenico:

$$\underset{\text{glicole propilenico}}{C_3H_8O_2} + 2\,O \longrightarrow \underset{\text{acido lattico}}{C_3H_6O_3} + H_2O.$$

La sua formola di costituzione è:

$$\begin{array}{ccccc} HO & H & H & & \\ | & | & | & & \\ O\ C- & C- & C-H & \quad \text{ossia:} & \begin{array}{l} CH_3 \\ H.C.OH \\ | \\ CO.OH. \end{array} \\ & | & | & & \\ & HO & H & & \end{array}$$

Si ottiene anche per fermentazione delle sostanze carboidrate (glucosio, gomma). Agiscono come fermento lattico alcuni batteri (*Bacillus acidi lattici*), che si moltiplicano facilmente nel cacio che matura, e si possono propagare nei liquidi zuccherini per mezzo del formaggio alterato.

Da un peso molecolare di glucosio, teoricamente si dovrebbero ottenere 2 pesi molecolari di acido lattico:

$$\underset{\text{glucosio}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{acido lattico}}{2\,C_3H_6O_3}.$$

Nell'estate molti cibi (legumi, latte, erbe, radici carnose) se non ben conservati subiscono la fermentazione lattica, e divengono acidi.

Si prepara l'acido lattico sciogliendo in 1000 parti di acqua 1000 parti di zucchero di canna o di latte, aggiungendo al liquido cacio vecchio o guasto e polvere di marmo: la miscela si tiene in luogo tiepido in cui la temperatura si mantenga verso 30°. In 10 o 20 giorni la materia zuccherina si converte quasi tutta in acido lattico, il quale scomponendo il carbonato di calcio, dà origine a lattato di calcio, che conviene trasformare in lattato di zinco, da cui con acido solfidrico si ha poi libero l'acido lattico. Questo si purifica, da un poco di mannite che lo accompagna, per mezzo dell'etere, che scioglie solamente l'acido lattico.

L'acido lattico è un liquido sciropposo, solubile nell'alcol e nell'etere, della densità di 1,215. Distillato a pressione molto ridotta si ottiene perfettamente puro e privo di acqua e allora è solido e fonde a 18°. Perde acqua in presenza dell'acido solforico e decomponendosi in parte in acqua e nella sua anidride; per distillazione si scompone convertendosi in lattide $C_6H_8O_4$, acqua ed ossido di carbonio.

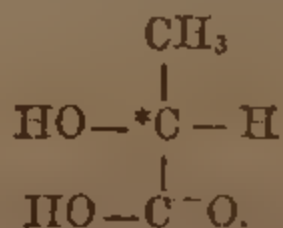
Dei suoi sali ricorderemo quello di calcio $= (C_3H_5O_3)_2.Ca.5\,H_2O$, che forma aghetti riuniti in mammelloni duri, e il lattato di zinco $= (C_3H_5O_3)_2Zn.3\,H_2O$, che cristallizza in prismi aciculari.

L'*etere lattico* o *lattato etilico* $= CH_3.CH <^{OH}_{CO_2.C_2H_5}$ è un liquido che bolle a + 155°. Il *cloruro di lattile* $= CH_3.CH <^{Cl}_{CO.Cl}$ si ottiene distillando il lattato di calcio con pentacloruro di fosforo.

Nella carne dell'estratto di Liebig, e in alcuni liquidi dell'economia animale si trova acido lattico, che ha la stessa costituzione molecolare dell'acido sopra detto, ossia dell'acido α-ossipropionico (detto anche etilidenlattico o di fermentazione), dal quale differisce solamente per alcune proprietà fisiche; quindi è uno *stereoisomero*. Difatti l'acido *sarcolattico* o *paralattico* che dir si voglia, fa deviare a destra il piano della luce polarizzata, mentre l'acido *di fermentazione* è affatto inattivo. Il sarcolattato di calcio cristallizza con quattro molecole di acqua, quello di zinco con $2\,H_2O$, e forma grossi prismi. L'acido sarcolattico, scaldato a 130° si converte in acido dilattico, che con l'acqua fornisce acido lattico comune.

Per mezzo della fermentatione dello zucchero di canna mediante speciali bacilli (levolattici) può ottenersi anche l'altro stereoisomero *levogiro*.

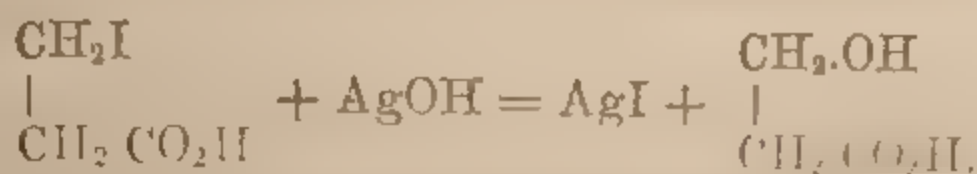
I tre stereoisomeri dell'acido lattico, *destrorso*, *sinistrorso*, e *inattivo* o *racemico* si spiegano (come per l'alcol amilico attivo, v. pag. 429) osservando la costituzione dell'acido stesso in cui esiste un atomo di carbonio asimmetrico C*:

```
        CH3
        |
  HO—*C — H
        |
  HO—C=O.
```

Acido etilenlattico o *acido idracrilico*.

```
     HO    H    H
     |     |    |
  O=C  —  C  —  C  — OH
           |    |
           H    H
```

(*acido 3 propanoloico*). — È un vero e proprio isomero chimico dell'acido lattico. Si ottiene

in diversi modi, segnatamente riscaldando l'acido β-iodopropionico con l'ossido di argento umido: onde è detto anche acido β-ossipropionico:

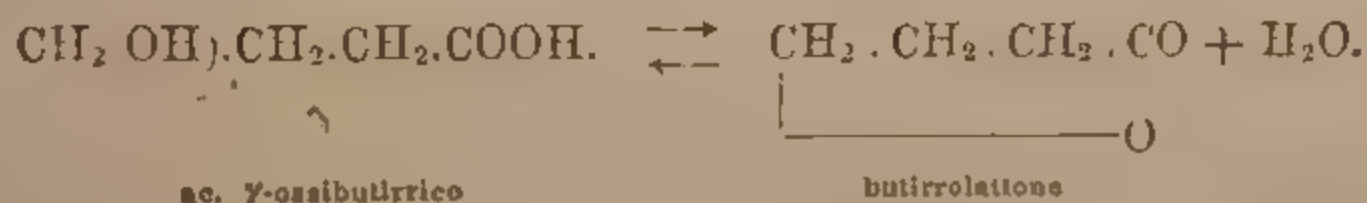
$$\begin{matrix} CH_2I \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} + AgOH = AgI + \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.CO_2H. \end{matrix}$$

È liquido sciropposo; l'acido solforico a caldo lo trasforma in acido acrilico $= CH_2 : CH.CO_2H$: l'acido iodidrico lo ritorna allo stato di acido β-iodopropionico. Il suo sale calcico cristallizza con $2H_2O$ in prismi trimetrici; il sale di zinco con $4H_2O$, forma grandi prismi, solubili in acqua e nell'alcol.

Sono omologhi superiori dell'acido glicolico e lattico gli acidi *ossibutirrico*, *ossivalerianico*, *ossicapronico*, ecc. Di essi esistono molti isomeri chimici o stereoisomeri.

Così l'acido α-**ossibutirrico** $= CH_3.CH_2.{}^*CH(OH).COOH$ fonde a 43° e avendo un atomo di carbonio asimmetrico (*C) esiste in tre forme stereoisomere.

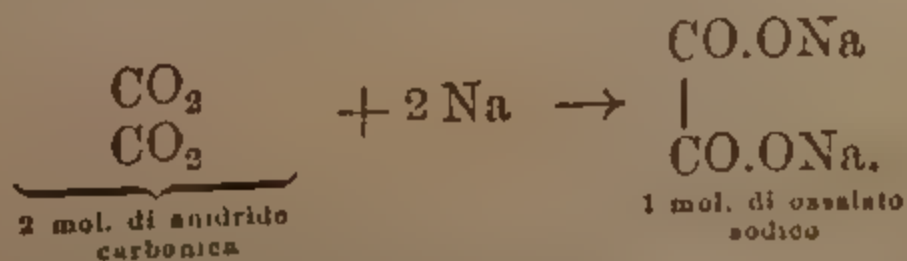
L'**acido α-ossiisobutirrico** (2 *metil*-2 *propanoloiro*) $= (CH_3)_2C(OH).CO.OH$ fonde a 79° e bolle a 212°.

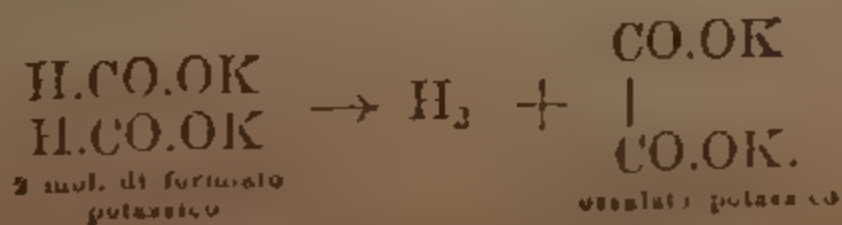
L'**acido γ-ossibutirrico** (4-*butanoloico*) $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CO.OH$ perde con grande facilità una molecola d'acqua formando il *butirrolattone*:

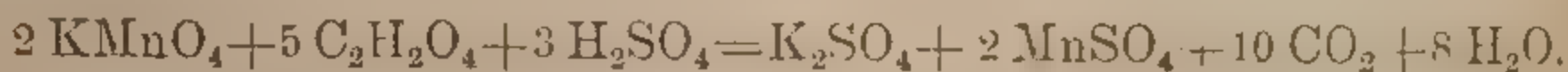
$$\underset{\text{ac. γ-ossibutirrico}}{CH_2(OH).CH_2.CH_2.COOH} \rightleftarrows \underset{\text{butirrolattone}}{\overbrace{CH_2.CH_2.CH_2.CO}^{\text{—O—}}} + H_2O.$$

Ciò accade altrettanto facilmente con tutti gli altri γ-ossiacidi, ed è prova della facilità di formazione dei composti a catena chiusa contenenti 4 atomi di carbonio ed uno di ossigeno. I **lattoni**, stabili in presenza di soluzioni dei carbonati alcalini, sono invece convertiti dagli idrati alcalini in sali degli acidi da cui derivano, e ciò spiega la loro struttura.

55. Acidi bibasici. - ***Acido ossalico*** $= C_2H_2O_4$ (*ac. etandioico*. — Trovasi assai abbondante in alcune piante (*Rumex*, *Oxalis*) per lo più allo stato di ossalato acido di potassio, e di ossalato calcico; nell'orina e nel guano s'incontra allo stato di ossalato ammonico.

Si forma per via sintetica facendo agire sul sodio anidride carbonica secca alla temperatura di 360°: si ottiene ossalato sodico, da cui con gli acidi minerali si libera l'acido ossalico:

$$\underbrace{\begin{matrix} CO_2 \\ CO_2 \end{matrix}}_{\text{2 mol. di anidride carbonica}} + 2\,Na \rightarrow \underset{\text{1 mol. di ossalato sodico}}{\begin{matrix} CO.ONa \\ | \\ CO.ONa. \end{matrix}}$$

Industrialmente si ottiene trattando molte materie organiche (fecola, sostanze zuccherine) con otto volte il loro peso di acido nitrico, o meglio facendo agire potassa caustica fusa sopra la segatura di legno; 100 parti di legno di pino mescolate con 100 parti di potassa caustica e scaldate a 200°, producono 70 parti di acido ossalico. Si forma dapprima formiato di potassio HCO.OK; questo per ulteriore riscaldamento perde idrogeno e si trasforma in ossalato potassico:

$$\underset{\text{2 mol. di formiato potassico}}{\begin{matrix} H.CO.OK \\ H.CO.OK \end{matrix}} \rightarrow H_2 + \underset{\text{ossalato potassico}}{\begin{matrix} CO.OK \\ | \\ CO.OK. \end{matrix}}$$

L'acido ossalico cristallizza in prismi monoclini lucenti con 2 molecole di acqua; è solubile molto nell'acqua, cui comunica forte acidità. È leggermente efflorescente; sicchè esposto all'aria perde parte dell'acqua di cristallizzazione. Scaldato con precauzione sublima verso 150°; mediante forte e brusco riscaldamento si scompone in CO_2 e H.CO.OH (acido formico); l'acido solforico concentrato a caldo lo scinde in $CO + CO_2 + H_2O$. Può agire anche come riducente con alcuni sali metallici (sali di oro), mentre è facilmente ossidato dal permanganato potassico in soluzione acida. Su questo fatto sono basati importanti metodi di determinazione volumetrica di questo acido, dei suoi sali, e reciprocamente del permanganato. L'ossidazione avviene secondo l'equazione:

$$2\,KMnO_4 + 5\,C_2H_2O_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O.$$

Essendo questo acido bibasico, si hanno ***ossalati*** (*etandioicati*) *acidi* ed *ossalati neutri.*

L'*ossalato acido di potassio* = $\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OK \end{array}$. H_2O vien detto anche *sale di acetosella*; ad esso è spesso unito il *quadriossalato*, che formasi per la riunione di una molecola di ossalato acido potassico con una molecola di acido ossalico, ed ha perciò la formola $C_2O_4HK.C_2O_4H_2.H_2O$.

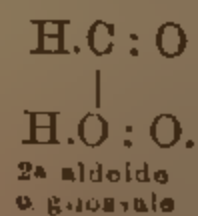
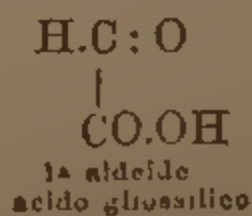
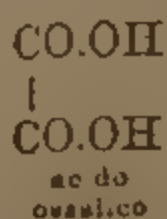
L'*ossalato neutro di potassio* = $C_2O_4K_2$ è molto solubile; lo stesso è dell'*ossalato ammonico*, molto usato per reattivo.

L'*ossalato calcico* = $\begin{array}{l} CO.O \\ | \\ CO.O \end{array} > Ca\,.\,3\,H_2O$, si trova in begli ottaedri del sistema dimetrico ortogonale nei tessuti delle piante; è insolubile nell'acido acetico; solubile però in acido cloridrico diluito.

L'*ossalato ferroso*, è solubile nell'acqua acidulata dallo stesso acido ossalico; e su questo fatto è fondato l'uso di cavare le macchie di ruggine e di inchiostro dai tessuti per mezzo dell'acido ossalico. L'*ossalato ferroso potassico* $K_2Fe(C_2O_4)_2$ forma una soluzione colorata in giallo contenente l'ione complesso $[Fe(C_2O_4)_2]''$.

L'*ossalato ferripotassico* $K_3Fe(C_2O_4)_3$ dà invece una soluzione colorata in verde per la presenza dell'anione $[Fe(C_2O_4)_3]'''$.

All'acido ossalico corrispondono due aldeidi; una si chiama *gliossale*, l'altra *acido gliossilico*, perchè è contemporaneamente aldeide ed acido:

$$\begin{array}{ccc} CO.OH & H.C:O & H.C:O \\ | & | & | \\ CO.OH & CO.OH & H.C:O. \\ \text{acido ossalico} & \text{1a aldeide acido gliossilico} & \text{2a aldeide o gliossale} \end{array}$$

Il gliossale (*etandiale*) si forma (insieme con acido glicolico) per l'azione dell'acido nitrico diluito sull'alcol etilico e sull'aldeide acetica; si combina con i solfiti acidi, e dà piccoli cristalli duri. Allo stato di libertà è amorfa e deliquescente. Per ossidazione si trasforma in acido gliossilico e in acido ossalico.

Eteri dell'acido ossalico. — L'*ossalato metilico*, che si rappresenta con la formola: $\begin{array}{l} CO.O.CH_3 \\ | \\ CO.O.CH_3 \end{array}$ si ottiene facendo distillare un miscuglio di acido ossalico

privato di acqua di cristallizzazione, con alcol metilico. Cristalli in lamine rombiche, che fondono a 54°, formando un liquido che bolle a 163°.

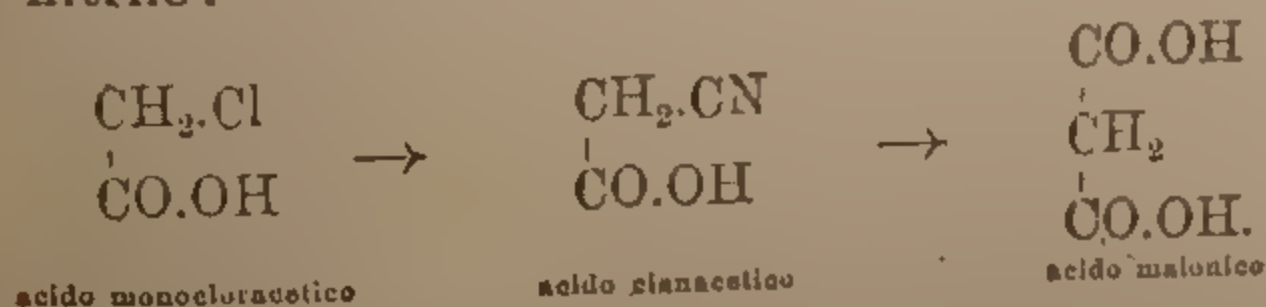
L'*ossalato etilico* = $\begin{matrix} CO.O.C_2H_5 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix}$ è liquido di odore aromatico, che bolle a 186°.

Ai sali acidi corrispondono gli *eteri acidi* dell'acido ossalico; quindi si conosce l'*acido etilossalico* = $\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix}$, che con la potassa dà origine ad un sale cristallizzato: sale che si può ottenere per mezzo della soluzione alcolica di potassa caustica sull'ossalato etilico in soluzione alcolica, insieme ad ossalato potassico, dal quale si separa estraendolo con alcol assoluto.

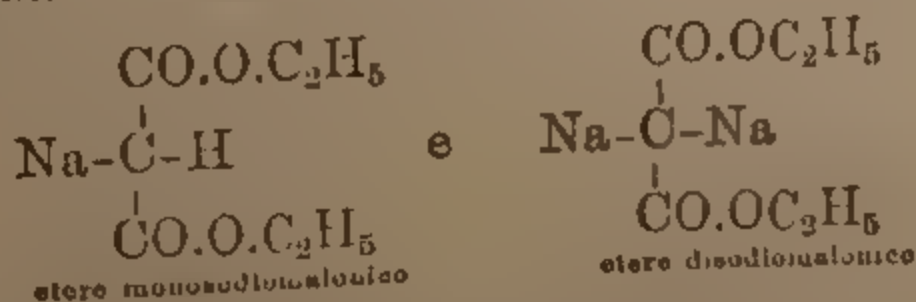
Ossammide = $\begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix}$ (*etandiammide*). — Si ottiene dall'ossalato etilico per mezzo dell'ammoniaca. È polvere bianca cristallina, insolubile nell'acqua.

L'acido ossammico = $\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix}$ (*ac. ammino-etanoico*) si ha dall'ossalato acido di ammonio cautamente riscaldato e poi trattato con acido cloridrico. È poco solubile e forma ossammati metallici cristallizzati ed alcuni eteri di definita composizione.

Acido malonico = $CO(OH)CH_2.CO.OH$. — Si ottiene dall'acido monocloracetico trasformandolo in acido cianacetico e saponificando questo nitrile:

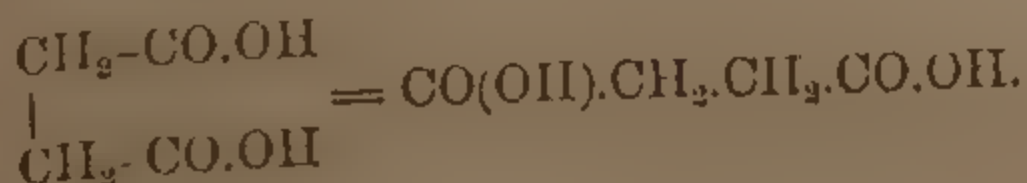
$$\underset{\text{acido monocloracetico}}{\begin{matrix} CH_2.Cl \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{acido cianacetico}}{\begin{matrix} CH_2.CN \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{acido malonico}}{\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH. \end{matrix}}$$

Scaldato perde facilmente una molecola di CO_2 trasformandosi in acido acetico. È bianco cristallino e fonde a 132°.(1) Il suo derivato più importante è l'etere dietilico, liquido che bolle a 198°.

Questo dà derivati sodici:

$$\underset{\text{etere monosodiomalonico}}{\begin{matrix} CO.O.C_2H_5 \\ | \\ Na\text{-}C\text{-}H \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix}} \quad e \quad \underset{\text{etere disodiomalonico}}{\begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ | \\ Na\text{-}C\text{-}Na \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix}}$$

che reagendo coi derivati alogenici degli alcoli sostituiscono gli atomi di Na con altrettanti alchili. Si prestano quindi a sintesi svariatissime.

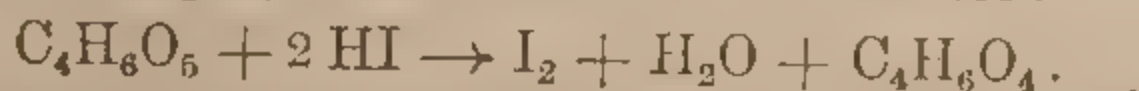
Acido succinico o *acido etilen-bicarbonico* (*acido butan-dioico*) = $C_4H_6O_4$. — La sua formola di costituzione è:

$$\begin{matrix} CH_2\text{-}CO.OH \\ | \\ CH_2\text{-}CO.OH \end{matrix} = CO(OH).CH_2.CH_2.CO.OH.$$

---

(1) Scaldato con P_2O_5 dà il *sottossido di carbonio* C_3O_2, liquido che bolle a + 7° e che può considerarsi come una doppia anidride dell'acido malonico, probabilmente della costituzione: $CO = C = CO$.

È componente essenziale del succino od ambra gialla, trovasi nelle uve acerbe, nell'assenzio ed in altre piante; è contenuto anche in alcune ligniti.

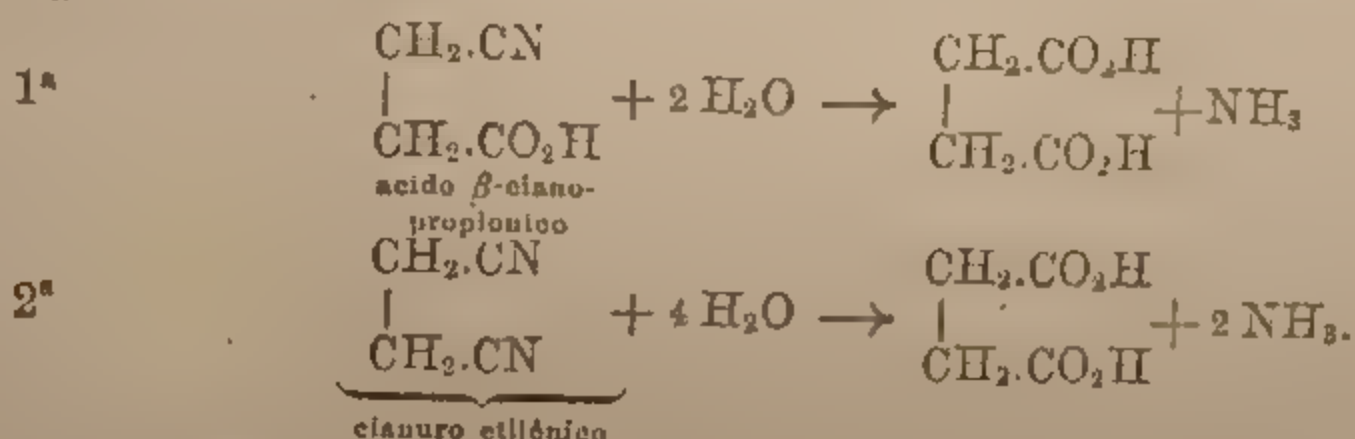
Si forma ossidando con acido nitrico i grassi e le cere. In piccola quantità si forma anche nella fermentazione alcolica e si ottiene per la fermentazione del malato di calcio, ossia sottraendo mercè speciali fermenti un atomo di ossigeno all'acido malico, che è acido ossisuccinico. La sottrazione di un atomo di O si può conseguire con l'acido iodidrico; infatti ad elevata temperatura tra l'acido malico e l'acido iodidrico avviene tale reazione riduttiva, in virtù della quale si separa iodio libero, acqua, e si forma acido succinico:

$$C_4H_6O_5 + 2\,HI \rightarrow I_2 + H_2O + C_4H_6O_4 .$$

Infine può ottenersi dall'acido β-ciano-propionico e dal cianuro etilènico per mezzo degli alcali. Infatti:

1ª
$$\begin{matrix} CH_2.CN \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} + 2\,H_2O \rightarrow \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} + NH_3$$

acido β-ciano-propionico

2ª
$$\begin{matrix} CH_2.CN \\ | \\ CH_2.CN \end{matrix} + 4\,H_2O \rightarrow \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} + 2\,NH_3.$$

cianuro etilènico

A tutti questi modi di preparazione (e ad altri che per brevità non citiamo), si preferisce per ottenerlo la distillazione a secco del succino (*ambra gialla*) o la fermentazione del malato calcico; che provocata da un poco di formaggio guasto si compie a calore di stufa in pochi giorni; indi dalla soluzione si ottiene succinato calcico, sale che viene scomposto con acido solforico per avere libero l'acido succinico.

L'acido succinico cristallizza in prismi e tavole rombiche; è assai solubile nell'acqua, poco nell'alcol; fonde a 185°, e a 235° distilla parzialmente perdendo acqua e convertendosi in anidride $= C_4H_4O_3$. La soluzione dell'acido succinico neutralizzata con ammoniaca fa precipitare il ferro dei sali ferrici in forma di materia bruna (succinato basico di ferro).

Gli eteri dell'acido succinico si ottengono facendo giungere acido cloridrico gassoso in una soluzione alcolica dell'acido succinico. Il *succinato etilico* $= C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$ è liquido oleoso, che bolle a 216°.

I succinati dei metalli alcalini sono molto solubili; i succinati alcalino-terrosi sono poco solubili nell'acqua; quello di calcio da una soluzione bollente cristallizza con una molecola di acqua; dalla soluzione fredda con 3 molecole di acqua.

Cloruro succinico o *cloruro di succinile* $= \begin{matrix} CH_2.COCl \\ | \\ CH_2.COCl \end{matrix}$. — È un liquido che solidifica a 0°, e bolle a 190°.

Tra i prodotti di sostituzione ben conosciuti sono l'acido monobromosuccinico, l'acido bibromosuccinico (di cui si conosce un isomero) e l'acido tribromosuccinico.

Dei prodotti ammidici ricorderemo i seguenti:

Succinammide $= \begin{matrix} CH_2.CO.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO.NH_2 \end{matrix}$ (*butandiammide*). — Si ottiene in maniera analoga all'ossammide. È insolubile nell'acqua fredda; forma aghi sottili, a 200° si scompone in NH_3 e succinimmide.

Acido diamminosuccinico $= \begin{matrix} CH(NH_2).CO.OH \\ | \\ CH(NH_2).CO.OH \end{matrix}$ *ac. 2-3 diammino-butandioico*. — Forma aghi fusibili a 151°; solubili nell'acqua e nell'alcol.

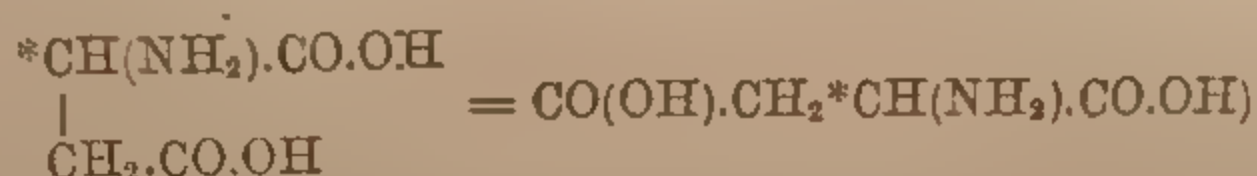
La **succinimmide** (*butanimmide*) $= \begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix} \Big> NH$, si ottiene distillando il succinato ammonico: cristallizza con una molecola d'acqua, e fonde a 126°.

Acido isosuccinico $= CH_3.CH < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$ o *etilidenbicarbonico*. — Questo isomero dell'acido succinico ordinario si ottiene trasformando l'acido α-cloropropionico in ciano-propionico; indi saponificando questo con idrato potassico:

$$CH_3.CH < \begin{matrix} CN \\ CO.OH \end{matrix} + 2H_2O \longrightarrow CH_3.CH < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} + NH_3.$$

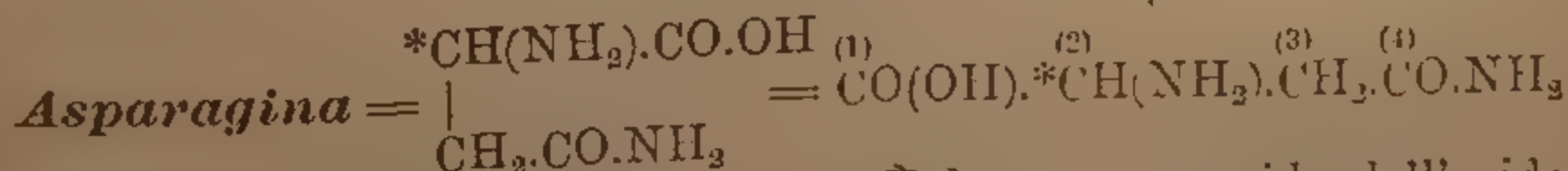
Forma cristalli aciculari, che fondono a 130°. Fatto bollire lungamente con acqua si scinde in acido carbonico ed acido propionico.

Acido aspartico (*ac. ammino butandioico*). — Dicesi anche acido *ammino-succinico*. La sua formola è:

$$\begin{matrix} {}^*CH(NH_2).CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{matrix} = CO(OH).CH_2{}^*CH(NH_2).CO.OH)$$

Si forma quando si fa bollire l'asparagina con soluzioni alcaline e si trova nella melassa delle barbabietole. Dalla sua soluzione calda si depone in piccoli cristalli prismatici: in soluzione alcalina è *sinistrorso*, nelle soluzioni acide *destrorso*.

L'acido nitroso converte l'acido aspartico in acido malico.

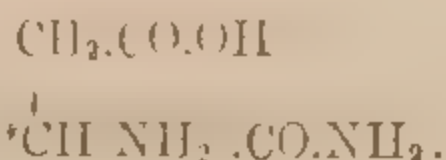
Si conosce un isomero dell'acido aspartico otticamente inattivo, che è un misto dei due acidi destrorso e sinistrorso. Queste isomerie fisiche si spiegano come per l'acido lattico, avendo anch'esso un atomo di carbonio unito a 4 gruppi diversi (*C *asimmetrico*). L'acido aspartico si unisce con gli acidi e con le basi: i suoi sali neutri sono convertiti in sali acidi anche dall'acido carbonico.

Riscaldando l'asparato argentico con ioduro etilico si forma l'*etere aspartico o aspartato etilico* $= \begin{matrix} CH(NH_2).CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.O.C_2H_5 \end{matrix}$, che fonde decomponendosi verso 200° e dell'ammoniaca è mutato in asparagina.

Asparagina $= \begin{matrix} {}^*CH(NH_2).CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.NH_2 \end{matrix} = \overset{(1)}{C}O(OH).{}^*\overset{(2)}{C}H(NH_2).\overset{(3)}{C}H_2.\overset{(4)}{C}O.NH_2$ (*acido 2 ammino-4 ammidobutanoico*). — È la monoammide dell'acido aspartico, e isomera quindi colla *malammide* (v. acido malico).

Fu dapprima estratta dagli asparagi, e poi si trovò in molte altre piante (rape, patate, cipolle): in generale comparisce nelle parti delle piante sottratte all'azione della luce, specialmente nei germogli delle leguminose nate al buio (vecce, fagiuoli, ecc.). Per estrarla dalle vecce nate in luogo oscuro, si spremono, si bolle il succo e si riduce a consistenza di sciroppo; dal quale si depone l'asparagina, che si purifica facendola cristallizzare una seconda volta.

Cristallizza con una molecola di acqua, e forma prismi rombici lucenti insolubili nell'alcol. La sua soluzione acquosa è sinistrorsa. Gli alcali la convertono in acido aspartico; per fermentazione (succo degli asparagi con poca orina) si muta in succinato ammonico; l'acido nitroso la trasforma in acido malico.

A. Piutti ha trovato (1886) un isomero dell'asparagina che è destrorso, il quale esiste in piccolissima quantità insieme con la ordinaria asparagina nelle veccie nate al buio: ha sapore dolce e la formola di questo isomero è:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.OH \\ | \\ CH.NH_2.CO.NH_2. \end{array}$$

Omologhi superiori dell'acido succinico. *Acido glutarico.* - $COOH-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$. - Si ottiene per azione di una molecola di ioduro di metilene su due molecole di etere monosodiomalonico e successiva saponificazione, ed eliminazione di due molecole di anidride carbonica. È solido, cristallino, solubile in acqua, fonde a 97°,5. Degli omologhi superiori l'*acido adipico* $COOH.(CH_2)_4.COOH$ fonde a 153°; l'*acido pimelico* $COOH.(CH_2)_5.COOH$ fonde a 105° e l'*acido suberico* $COOH.(CH_2)_6.COOH$ a 141°.

La loro solubilità in acqua decresce col numero di atomi di carbonio ed è sempre più elevata per gli acidi a *numero dispari* di atomi di carbonio.

L'energia massima nell'acido ossalico, va decrescendo negli omologhi superiori.

---

56. **Composti allilici.** (V. pag. 464). — L'alcol allilico ($C_3H_5.OH$) e l'acroleina o aldeide allilica (C_3H_4O) si considerano derivati di un radicale monovalente del propilene = C_3H_5 che vien detto *allile.* La costituzione chimica dell'allile è rappresentata dalla formola di struttura: $H_2C=CH-CH_2-$ dalla quale apparisce che due atomi di carbonio sono tra loro collegati per due valenze ($>C=C<$). È perciò un radicale monovalente che deriva dal propilène (*propène*). Distillando la glicerina con ioduro di fosforo si ottiene un liquido senza colore, assai denso, che risponde alla formola C_3H_5I (*propene 3-iodato*) e che è un vero etere iodidrico o *ioduro di allile.*

Da questo ioduro si ottiene l'alcol allilico (*3-propenol*) = $CH_2:CH.CH_2OH$, che come tutti gli alcoli, per ossidazione si converte prima in aldeide (acroleina), poi in acido che dicesi acrilico o *propenoico* $CH_2:CH.CO.OH$.

È assai conosciuto fra i derivati allilici il *solfuro di allile* = $(C_3H_5)_2S$, liquido oleoso, fetido, che costituisce la maggior parte dell'essenza dell'aglio e si ottiene anche artificialmente dall'ioduro di allile con solfuro potassico:

$$2\,C_3H_5I + K_2S = (C_3H_5)_2S + 2\,KI.$$

Merita ricordo anche il *solfocianato di allile* = C_3H_5 S.CN che si trova nell'essenza di senapa nera, e si prepara anche artificialmente.

57. **Acidi monobasici non saturi.** — Il primo termine della serie degli acidi non saturi, in cui cioè è conservato il doppio legame etilenico ($>C=C<$) è l'acido acrilico $CH_2=CH.CO.OH$ di cui abbiamo ora parlato. Sono poi specialmente importanti alcuni acidi di cui daremo qualche cenno:

Acidi crotonici = $C_4H_6O_2$. — Esistono diversi isomeri chimici e stereoisomeri di cui i più importanti sono: l'*acido vinilacetico*

$$CH_2=CH.CH_2.CO.OH$$

(*acido 3-butenoico*) liquido igroscopico che fonde a — 39° e bolle a 163° e fatto bollire con H_2SO_4 al 5 % si trasforma in *acido crotonico solido*

isomero del precedente, in cui è avvenuto uno spostamento del doppio legame essendo la sua formola: $CH_3.CH$ $CH.CO.OH$.

Questo acido cristallizza in aghi lucenti, che fondono a 71°-72° e bolle a 180°-181°. La sua aldeide si ottiene condensando l'acetaldeide con HCl o con $ZnCl_2$; è liquido di forte odore solubile in acqua, che si ossida all'aria producendo il corrispondente acido (v. pag. 458).

Acido oleico$=C_{18}H_{34}O_2=[CH_3.(CH_2)_7.CH:CH.(CH_2)_7.CO.OH]$. - È abbondantissimo in natura nei grassi vegetali ed animali allo stato di etere della glicerina (che conosceremo col nome di *trioleina*) è liquido a temperatura ordinaria e perciò si separa facilmente dagli acidi grassi solidi (palmitico, e stearico) con cui è misto nei grassi. Si ottiene puro decomponendo con gli acidi minerali il suo sale di piombo, e cristallizzando più volte il prodotto a bassa temperatura. Con acido nitroso si converte nel suo *stereoisomero* detto ***acido elaidinico***, che cristallizza dall'alcol in squame bianche fusibili a 51°-52° e bolle a 225° a 10 m/m di pressione. Per riduzione (HI e fosforo) dà acido stearico $C_{18}H_{36}O_2$ dimostrando così di esser formato da una catena normale di atomi di carbonio differente da quello solo per l'esistenza di un doppio legame. Per ossidazione si scinde in composti con 9 atomi di C, il che prova che il doppio legame è al centro della catena.

58. **Composti dei radicali polivalenti.** - ***Glicerina***$=C_3H_5(OH)_3$ (*propanetriolo*). — La glicerina è un derivato dello stesso idrocarburo (propano $=C_3H_8$) che forma, come già dicemmo, l'alcol propilico. Quando in questo idrocarburo 3 atomi di idrogeno sono sostituiti da 3 gruppi ossidrilici si produce la glicerina, la cui formola di costituzione è:

$$CH_2.OH - CH.OH - CH_2.OH.$$

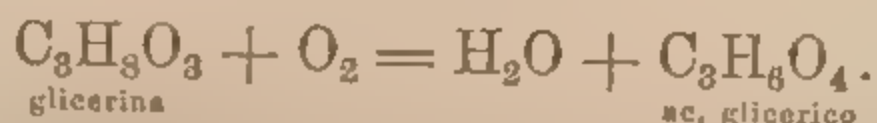
La glicerina è stata scoperta da Scheele nel 1779, e studiata poi fra gli altri da Chevreul, che la ottenne dai grassi naturali; e più tardi (1853) da Berthelot, che la riconobbe per un alcol trivalente, facendo la sintesi dei suoi eteri, che sono i grassi naturali.

Infatti dai grassi naturali di origine vegetale od animale, che sono eteri composti della glicerina (olî, lardo, sevo ecc.), si ottiene senza difficoltà questo alcol trivalente allo stato di libertà mediante gli ossidi metallici. Si prepara in grande trattando i grassi naturali con l'ossido di calcio o di piombo: nel qual caso gli acidi grassi si combinano colle basi metalliche, si libera la glicerina, che rimane in soluzione e si può separare e purificare con metodi diversi. Vedremo fra poco più da vicino come si effettua la reazione.

La glicerina pura è un liquido denso siropposo di sapore dolciastro. Si mescola bene coll'acqua e coll'alcol. Ha la densità di 1,265 a 15°. Bolle decomponendosi a circa 290°. Distilla senza scomporsi, quando si riscalda nel vuoto a 15 m.m. di pressione verso 180°, e industrialmente si trae profitto di questa proprietà per la sua purificazione. Distillata con sostanze disidratanti si scompone perdendo acqua e convertendosi in *acroleina* (C_3H_4O), che è la aldeide

dell'alcol allilico ($C_3H_5.OH$). L'acroleina si riconosce pel suo odore irritante.

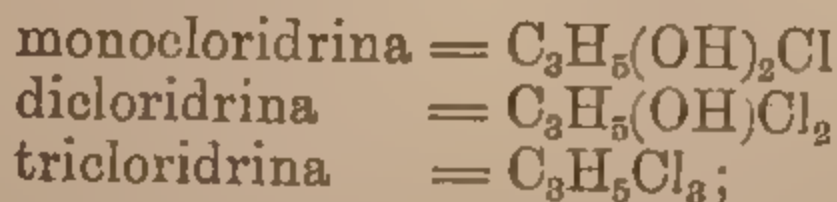
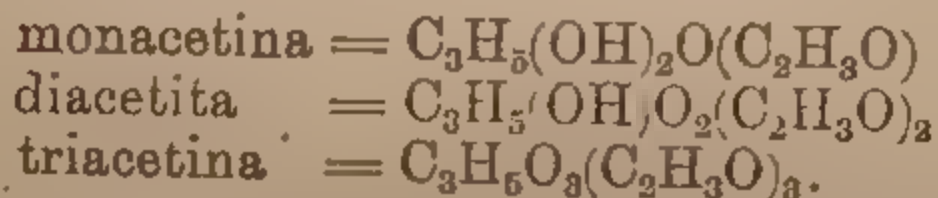
La glicerina trattata cogli ossidanti si converte in acido *glicerico* $= CH_2(OH).CH(OH).CO_2H$:

$$\underset{\text{glicerina}}{C_3H_8O_3} + O_2 = H_2O + \underset{\text{ac. glicerico}}{C_3H_6O_4}.$$

Continuando la ossidazione si trasforma in acido *tartronico* ($C_3H_4O_5$) che è acido bibasico $= CO_2H.CH(OH).CO_2H$.

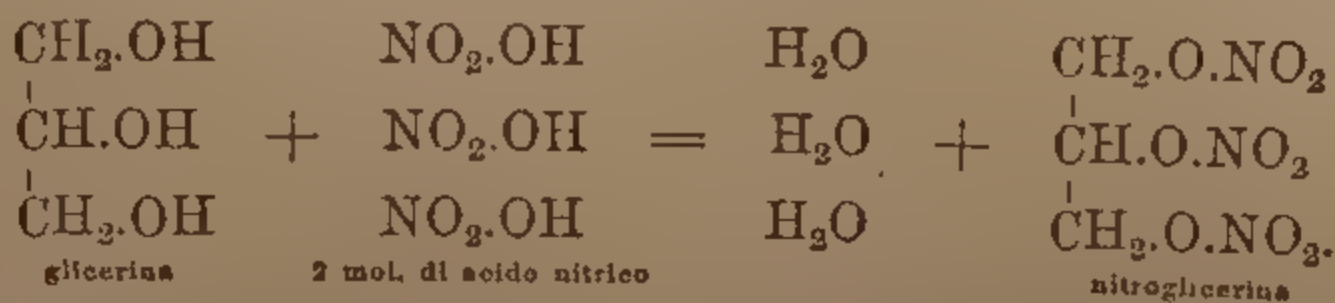
Eteri della glicerina. — La glicerina contenendo tre ossidrili alcolici può dar luogo cogli acidi a tre serie di eteri, che si denominano dall'acido colla desinenza in *ina*. Così si hanno tre *cloridrine*:

monocloridrina $= C_3H_5(OH)_2Cl$
dicloridrina $= C_3H_5(OH)Cl_2$
tricloridrina $= C_3H_5Cl_3$;

tre *acetine*:

monacetina $= C_3H_5(OH)_2O(C_2H_3O)$
diacetita $= C_3H_5(OH)O_2(C_2H_3O)_2$
triacetina $= C_3H_5O_3(C_2H_3O)_3$.

Tutti questi eteri si chiamano con nome generale ***gliceridi***; e da questi con gli idrati alcalini si può riottenere la glicerina.

Con acido nitrico concentrato si può nella glicerina sostituire l'idrogeno dei suoi 3 ossidrili con 3 nitrogruppi (NO_2). Si ottiene allora la cosidetta ***nitroglicerina*** o ***trinitrina***, che è l'etere nitrico o *nitrato di glicerile*, liquido oleoso, giallognolo, esplosivo, cristallizzabile a — 20°, della densità = 1,6.

$$\underset{\text{glicerina}}{\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}} + \underset{\text{2 mol. di acido nitrico}}{\begin{matrix} NO_2.OH \\ NO_2.OH \\ NO_2.OH \end{matrix}} = \begin{matrix} H_2O \\ H_2O \\ H_2O \end{matrix} + \underset{\text{nitroglicerina}}{\begin{matrix} CH_2.O.NO_2 \\ | \\ CH.O.NO_2 \\ | \\ CH_2.O.NO_2. \end{matrix}}$$

La *trinitrina*, contiene tale quantità di ossigeno che può da sè bruciare completamente il carbonio e l'idrogeno della sua stessa molecola. Esplode con somma facilità e con gran forza producendo fino a 1298 volumi di gas, che dilatati dal calore svoltosi nello stesso tempo possono divenire persino 10384 volumi. Impastata con materie silicee speciali (quali per es. la farina fossile), costituisce la *dinamite*.

In piccole dosi è usata in medicina, perchè dilata i vasi sanguigni.

59. **Sostanze grasse naturali.** — Le sostanze grasse naturali sono gliceridi e precisamente, eteri completi della glicerina; cioè con tre residui acidi in luogo di 3(OH). Per lo più sono miscugli di gliceridi di varî acidi. Così costituiscono i grassi, il sego e gli olî comuni, la *tristearina*, la *tripalmitina* e la *trioleina*, eteri degli acidi stearico, palmitico e oleico. Di questi eteri nei diversi grassi, predominano ora l'uno, ora l'altro; e il punto di fusione e la consistenza dei varî olî e grassi dipende appunto dalla maggiore o minore proporzione dell'una o dell'altra di queste sostanze. Infatti la trioleina è liquida

alla temperatura ordinaria, e predomina negli oli vegetali. La tripalmitina e la tristearina sono invece solide fino a 65° circa, e sono i costituenti principali del sego, del lardo e dei grassi animali. Alcuni grassi contengono gliceridi loro proprî: così il burro contiene anche la *tributirrina*, gliceride dell'acido butirrico.

I grassi sono tutti più leggeri dell'acqua, untuosi al tatto, insolubili nell'acqua, poco solubili nell'alcol, facilmente solubili nell'etere petrolio, benzina, solfuro di carbonio e cloroformio. Scaldati sopra 100°, perdono la poca acqua che contengono; sopra 150° si scompongono senza bollire, e forniscono l'*acreolina* o aldeide acrilica, riconoscibile pel suo odore di moccolaia.

I grassi solidi sono più comuni nel regno animale, che nel vegetale; i grassi liquidi od *olî* si trovano assai diffusi negli animali come nelle piante.

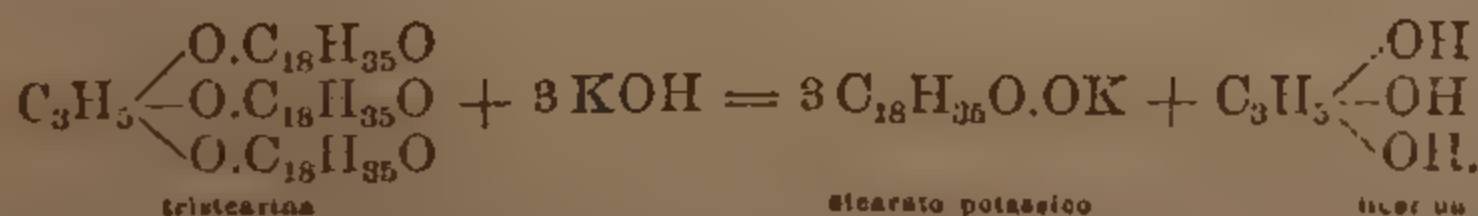
Gli olî vegetali si estraggono dai semi delle piante per pressione, o per mezzo di quei solventi che abbiamo citati, i quali essendo volatili lasciano per evaporazione l'olio isolato.

Si dicono *seccativi* certi olî che, lasciati all'aria, si addensano per una ossidazione che subiscono, e si fanno sempre più consistenti, fino a diventare solidi. Questi olî sono usati per la preparazione delle vernici e dei colori per uso industriale. Tali sono, ad esempio l'olio di lino, di canapa, di noce, di papavero. Altri si mantengono liquidi a contatto dell'aria, ma irrancidiscono, come per esempio, l'olio di oliva, di mandorle, di sesamo, di cotone ecc.; cioè ossidandosi producono sostanze di carattere acido e disgustoso.

Si chiama ***elaidina*** una sotanza grassa, che si ritiene isomera o polimera dell'oleina, bianca, cristallizza solida alla temperatura ordinaria, fusibile a 32°, che si forma dagli olî per l'azione dei vapori nitrosi.

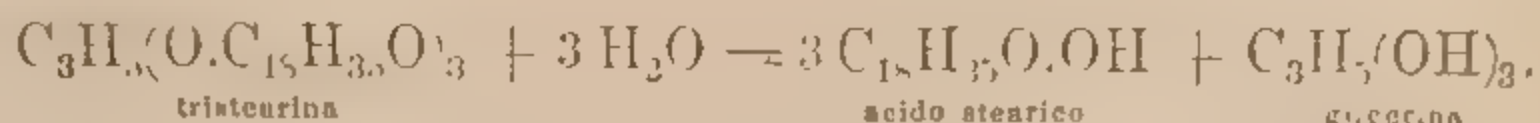
La cera non è un gliceride, ma è costituita da una mescolanza di acido cerotico ($C_{26}H_{52}O_2$) con un'etere (*palmitato di miricile*) $= C_{16}H_{31}O.O.C_{30}H_{61}$. Così lo *spermaceti* (grasso tolto dalla testa di alcuni cetacei) è *palmitato di cetile* $= C_{16}H_{31}O.O.C_{16}H_{33}$.

60. **Saponificazione.** — Trattando i grassi naturali con gli idrossidi metallici, si scompongono, liberando, come è stato detto, la glicerina, e formando i sali metallici degli acidi, che erano contenuti nei grassi. Questi sali diconsi *saponi*, e la operazione con la quale si ottengono *saponificazione*. Ecco lo schema della reazione fra la potassa caustica e la *tristearina*:

$$\underset{\text{tristearina}}{C_3H_5\begin{cases}O.C_{18}H_{35}O\\O.C_{18}H_{35}O\\O.C_{18}H_{35}O\end{cases}} + 3\,KOH = \underset{\text{stearato potassico}}{3\,C_{18}H_{35}O.OK} + \underset{\text{glicerina}}{C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}}$$

Con questo mezzo Chevreul, al principio del secolo scorso, determinò la composizione dei grassi naturali.

Colla parola saponificazione si intende più generalmente (come dicemmo a pag. 432) la decomposizione di un etere, che si combina cogli elementi dell'acqua per ripristinare l'alcol e l'acido che lo for-

mano. Così se si fa agire sulla stearina l'acqua ad alta pressione essa si *saponifica*:

$$\underset{\text{tristearina}}{C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3} + 3\,H_2O = \underset{\text{acido stearico}}{3\,C_{18}H_{35}O.OH} + \underset{\text{glicerina}}{C_3H_5(OH)_3}.$$

I saponi alcalini sono solubili nell'acqua, quegli ottenuti cogli idrati di altri metalli sono insolubili. Si preparano per filtrazione facilmente quegli insolubili dalla glicerina, che è molto solubile nell'acqua. Si fanno separare quelli solubili aggiungendo sale all'acqua; giacchè i saponi di potassio e di sodio non sono solubili nell'acqua salata, e galleggiano poi su di essa. I saponi comunemente adoperati sono miscugli di oleato, stearato e palmitato di sodio, e sono oggetto di grandiose preparazioni industriali. I cosidetti *saponi molli* sono saponi a base potassica. Il sapone di piombo costituisce il comune *cerotto diachilon* delle farmacie.

Le candele steariche si preparano dal sego mediante una serie di operazioni che possiamo qui appena accennare. Il sego ed altri grassi solidi si saponificano con calce. Il sapone ottenuto (oleato, stearato, palmitato di calcio) scomposto con acido solforico lascia liberi gli acidi grassi. La massa di questi si sottopone a forte compressione a freddo; e così l'acido oleico, che è liquido alla temperatura ordinaria, si separa. La compressione si continua a caldo; e per tal modo anche gli acidi grassi solidi fondono, e si possono agevolmente separare dal solfato di calcio che gli accompagna. Sono gli acidi grassi solidi del sego (e segnatamente l'acido stearico) che costituiscono la materia che forma le candele, impropriamente in commercio chiamata *stearina*. La saponificazione del sego si fa oggi anche con gli acidi o mediante il vapore ad alta pressione od anche con processi catalitici. Le acque madri di queste operazioni convenientemente trattate forniscono la glicerina.

In Italia nel 1903 si contavano 250 fabbriche di candele con 1430 operai, e 188 fabbriche di candele e saponi con 2700 operai. (Nel 1876 vi erano solo 10 fabbriche con 550 operai). Nel 1875-79 ne importarono in media 6350 q.li di candele esportandone 650 q.li Nel 1900-904 l'importazione fu 651 q.li di candele e l'esportazione 1420 q.li Nel 1915 l'importazione fu 236 q.li e l'esportazione q.li 53.611.

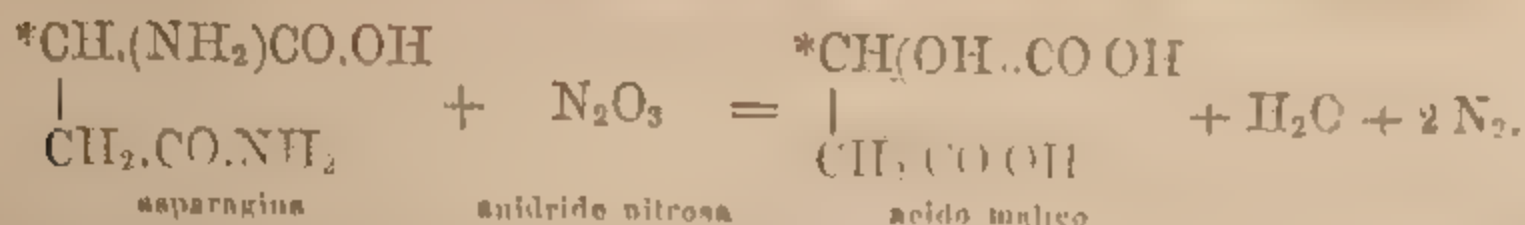
61. Ossiacidi bibasici. — **Acido tartronico** CO.OH — CH OH — CO OH. È il più semplice degli acidi di questa serie ed abbiamo detto come si ottenga per ossidazione della glicerina. Si può preparare anche per azione dell'ossido d'argento umido sull'acido monobromomalonico. È un solido cristallino che fonde a 187° perdendo CO_2.

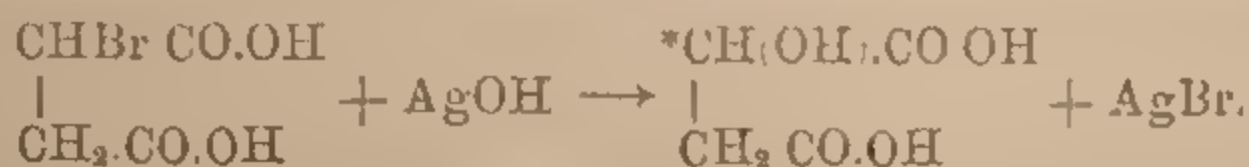
Acido malico, o *acido ossisuccinico* (*acido butanoldioico*) $\begin{array}{l} {}^*CH(OH).CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array}$. — Comparisce questo acido nel succo di molte frutta immature, segnatamente nelle ciliege, nelle albicocche, nelle mele, nell'uva, nonchè nelle foglie del tabacco e di tante e tante altre piante.

Si ottiene dalle sorbe acerbe, spremendone il succo, bollendolo e saturandolo (dopo averlo chiarito con opportuna filtrazione) con calce; il malato di calcio trattato poi con un acido diluito dà malato acido di calcio cristallizzabile, che si deve convertire in malato piombico insolubile; questo si lava, ed infine si scompone con idrogeno solforato

R. Piria lo preparò dall'asparagina per mezzo dell'acido nitroso:

$$\begin{array}{l} {}^*CH.(NH_2)CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.NH_2 \end{array} + N_2O_3 = \begin{array}{l} {}^*CH(OH).CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array} + H_2O + 2\,N_2.$$

asparagina — anidride nitrosa — acido malico

Kékulé ottenne l'acido malico anche dall'acido bromosuccinico con l'idrato argentico (ossido d'argento umido v. pag. 337):

$$\begin{array}{l} CHBr.CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array} + AgOH \longrightarrow \begin{array}{l} {}^*CH(OH).CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array} + AgBr.$$

Si ottiene anche dall'acido tartarico per mezzo dell'acido iodidrico.

L'acido malico cristallizza difficilmente, perchè è solubilissimo nell'acqua; all'aria è deliquescente. Esiste in tre modificazioni di costituzione identica, ma che si distinguono per le proprietà ottiche: *destrogira* o *levogira*, *racemica*, avendo un atomo di carbonio asimmetrico (*C). Scaldato a 160° perde H_2O e si cangia in due prodotti tra loro isomeri, l'**acido fumarico** (*ac. trans-butendioico*) $= \begin{array}{c} HO.OC\text{-}C.H \\ \| \\ H\text{-}C\text{-}CO.OH \end{array}$ e l'**acido maleico** (*ac. cis-butendioico*) $= \begin{array}{c} H\text{-}C\text{-}CO.OH \\ \| \\ H\text{-}C\text{-}CO.OH \end{array}$; questi isomeri si distinguono coi prefissi *trans-* e *cis-* a seconda che i gruppi atomici caratteristici trovansi da parti opposte (*trans*) o dalla stessa parte (*cis*) dei due atomi di carbonio uniti per doppio legame. Nello spazio due atomi di carbonio uniti per doppio legame si concepiscono come due tetraedri aventi a comune uno spigolo, e sono perciò possibili due forme non sovrapponibili come mostra lo schema qui a destra.

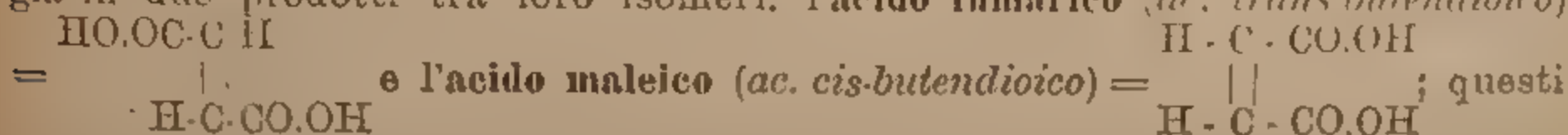
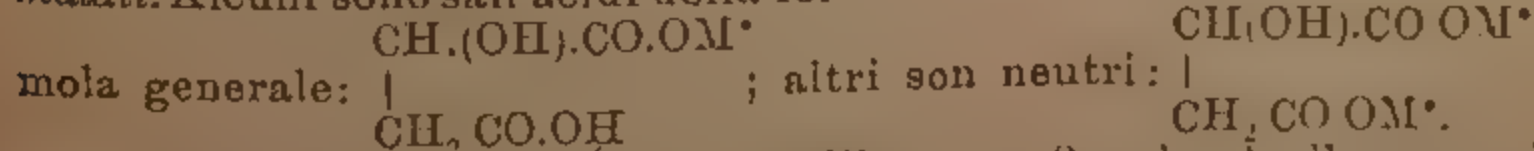



Fig. 197.

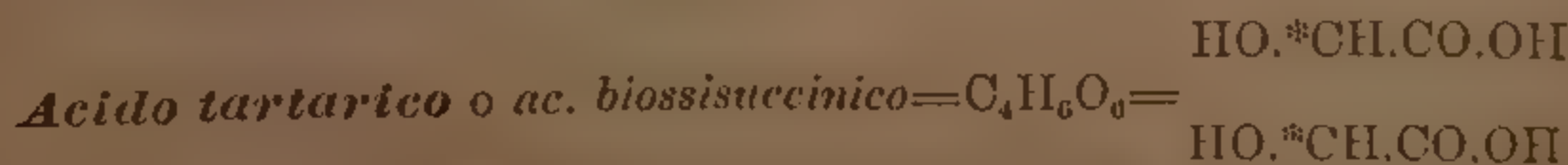
L'acido *fumarico* si trova nel succo della *Fumaria*: si unisce col bromo e produce acido dibromosuccinico.

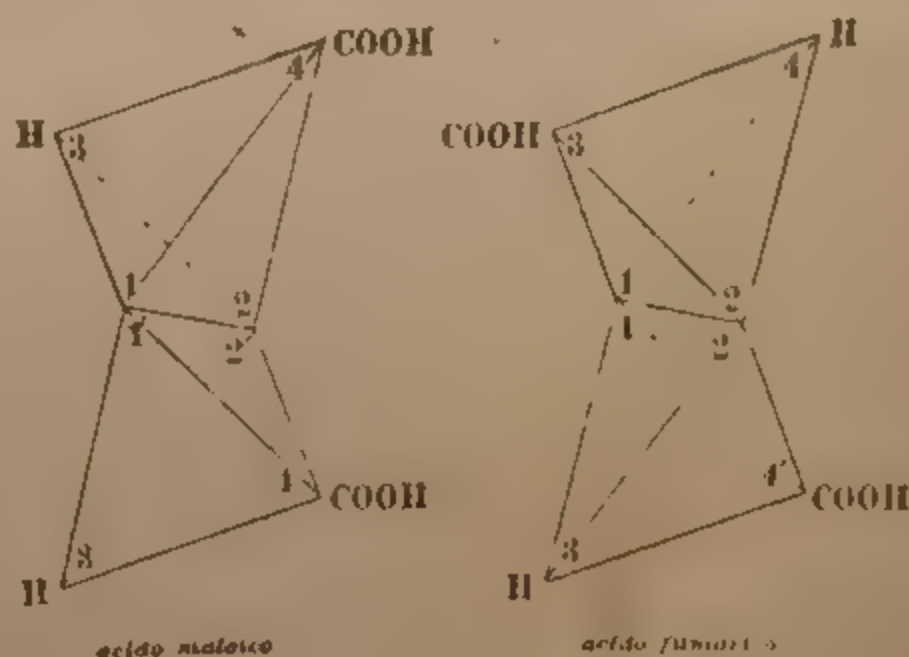
Si è già detto come per fermentazione l'acido malico si converta in acido succinico.

I sali dell'acido malico son detti *malati*. Alcuni sono sali acidi della formola generale: $\begin{array}{l} CH.(OH).CO.OM' \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array}$; altri son neutri: $\begin{array}{l} CH(OH).CO.OM' \\ | \\ CH_2.CO.OM'. \end{array}$

Il malato acido di calcio cristallizza con 8 molecole d'acqua; si trova specialmente nel tabacco.

Anche dall'acido malico derivano importanti ammidi che si collegano a quelle derivate dall'acido succinico. Così la **malammide** $= C_2H_3(OH).(CO.NH_2)_2$, è isomera dell'*asparagina*, l'*acido malammico* $= C_2H_3(OH).(CO.NH_2).(CO.OH)$ di cui è noto l'etere etilico, e l'ammina alcolica, che è l'*acido aspartico*.

Acido isomalico o *metiltartronico* $= CH_3 - C(OH) < \begin{array}{l} CO.OH \\ CO.OH. \end{array}$ — Si ottiene questo isomero dell'acido malico per mezzo dell'ossido di argento umido dall'acido bromoisosuccinico: a 100° fonde, a 160° si scinde in CO_2 ed acido lattico.

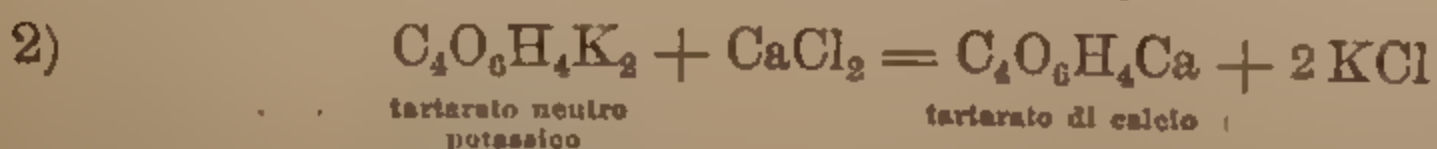
Acido tartarico o *ac. biossisuccinico* $= C_4H_6O_6 = \begin{array}{l} HO.{}^*CH.CO.OH \\ HO.{}^*CH.CO.OH \end{array}$

È un composto assai diffuso nelle piante (vite, tamarindo, frutti acidi, ecc.) nelle quali esiste libero e allo stato di sale acido. Fu sco-

perto da Scheele. Il tartaro delle botti è *tartarato acido di potassio* impuro; questo sale può stare disciolto nel mosto dell'uva, che è liquido acquoso; ma si depone in parte in seguito alla fermentazione; poichè essendo insolubile nell'alcol etilico, a misura che si forma alcol nel mosto termina la precipitazione del sale. Il tartaro depurato con opportuna cristallizzazione si pone in commercio sotto il nome di *cremor di tartaro*, e da questo si estrae l'acido tartarico.

A tal uopo si scioglie il tartarato acido di potassio nell'acqua bollente, e si aggiunge alla soluzione, mantenuta ad ebollizione, polvere di marmo insino a tanto che non è divenuta neutra; si forma tartarato di calcio insolubile, mentre metà dell'acido resta in soluzione allo stato di tartarato neutro di potassio. Anche questo si trasforma in tartarato neutro di calcio per mezzo del cloruro calcico. Riuniti i due preparati di tartarato calcico, si lavano, si scompongono con acido solforico (che determina la precipitazione del solfato calcico) e si ottiene libero l'acido tartarico, che cristallizza adagio adagio in grossi cristalli dalla soluzione ridotta a conveniente concentrazione.

La preparazione si compie, dunque, in tre fasi, come qui appresso viene specificato:

$$1)\quad \underset{\text{tartarato acido potassico}}{2\,C_4O_6H_5K} + CaCO_3 = \underset{\text{tartarato di calcio}}{C_4O_6H_4Ca} + \underset{\text{tartarato neutro potassico}}{C_4O_6H_4K_2} + CO_2 + H_2O$$

$$2)\quad \underset{\text{tartarato neutro potassico}}{C_4O_6H_4K_2} + CaCl_2 = \underset{\text{tartarato di calcio}}{C_4O_6H_4Ca} + 2\,KCl$$

$$3)\quad C_4O_6H_4Ca + H_2SO_4 = CaSO_4 + \underset{\text{ac. tartarico}}{C_4O_6H_6}.$$

L'acido tartarico ordinario è assai solubile nell'acqua e nell'alcol; ha sapore acido; forma prismi monoclini senza colore; è destrorso; verso 165° fonde e si cangia parzialmente in un isomero (*acido metartarico*), che non agisce sulla luce polarizzata. A temperatura più elevata di 160° fornisce alcune anidridi; e distillato a secco si scinde in acido acetico ed altri prodotti. Abbiamo detto (pag. prec.) come l'acido tartarico dall'acido iodidrico possa essere ridotto in acido malico. La reazione è identica a quella per cui dall'acido malico si ottiene acido succinico (pag. 472).

Le soluzioni acquose dell'acido tartarico presto si cuoprono di muffe che scompongono l'acido.

L'acido tartarico è usato in medicina specialmente a sostituire l'acido citrico; [1] serve poi nella impressione dei tessuti, ed anche per correggere i vini. Di questo acido si conoscono diversi isomeri fisici di diversa azione sulla luce polarizzata.

L'acido tartarico forma due serie di sali; i ***tartarati*** (o ***tartrati***) *acidi* $= C_4O_6H_5M^{\cdot}$ e i ***tartarati*** *neutri* $= C_4O_6H_4M^{\cdot}_2$. I tartarati misti

---

[1] L'ordinario *citrato di magnesia effervescente* (meglio detto: *granulare effervescente*) è un miscuglio intimo di acido tartarico, bicarbonato di sodio e zucchero, aromatizzato con sostanze diverse per dargli gusto gradevole.

sono tartarati neutri in cui parte dell'idrogeno carbossilico è sostituito da un metallo, parte da un altro; quindi sono rappresentati dalla formola generale: $C_4H_4O_6M'N'$.

Il ***tartarato acido di potassio*** $= C_4O_6H_5K$, è il cremor di tartaro: dalle soluzioni calde cristallizza in prismi duri, senza colore. Poco solubile nell'acqua fredda, non sciogliesi nell'alcol; ha reazione acida alle carte probatorie. La formazione di questo sale poco solubile è utilizzata per la ricerca del potassio e dell'acido tartarico nell'analisi chimica. Il ***tartarato di potassio neutro*** $= C_4H_4O_6K_2$, è solubilissimo nell'acqua, ha reazione neutra; gli acidi lo trasformano in tartarato acido.

Il **tartarato di potassio e di sodio** $= C_4O_6H_4.NaK$ è chiamato *sale di Seignette*: si ottiene in bei cristalli con quattro molecole di acqua, neutralizzando il tartarato acido di potassio a caldo con carbonato sodico.

Il **tartarato neutro di calcio** $= C_4O_6H_4Ca.H_2O$ è quasi insolubile nell'acqua fredda: si depone in piccoli cristalli, che sciolti nella soluzione di acido tartarico dànno il sale acido $= (C_4O_6H_5)_2Ca$.

Tartarato di antimonio e di potassio $= C_4O_6H_4(SbO)K$. — È chiamato dai medici *tartaro emetico* per l'uso che se ne fa: si ottiene facendo bollire con acqua un misto di cremore di tartaro e ossido di antimonio. La sua composizione è rappresentata dalla formola:

$$\begin{array}{l} CH(OH).CO.O(SbO) \\ | \\ CH(OH).CO\,OK \end{array}$$

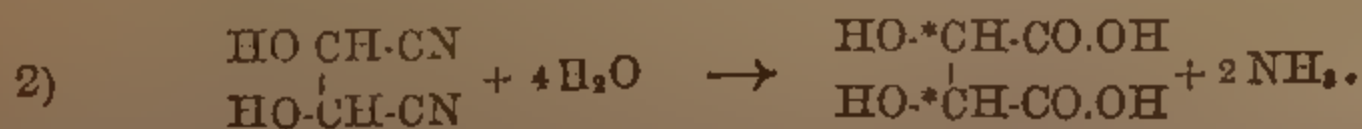
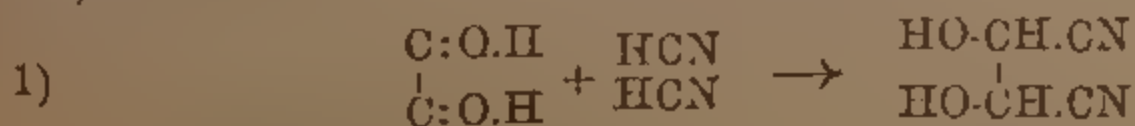
che dimostra essere questo un composto di *antimonile*. È molto solubile in acqua, perciò spesso impiegasi l'acido tartarico per disciogliere l'antimonio ed i suoi composti.

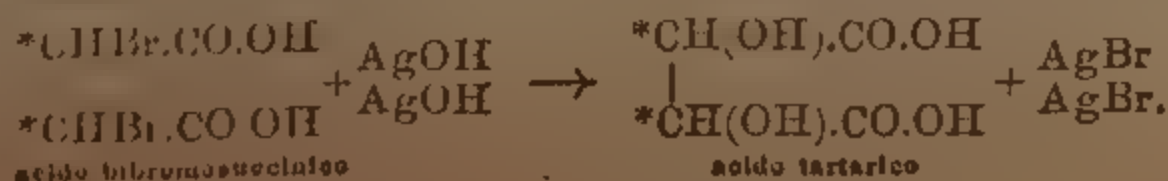
Anche i tartarati doppi di un metallo alcalino e di altro metallo contengono anioni complessi da cui il metallo non alcalino non è precipitato. Così una soluzione contenente solfato di rame, acido tartarico ed un eccesso di potassa (*liquido di Fehling*), forma un liquido intensamente colorato in azzurro, da cui certi composti riducenti (aldeidi e chetoni) precipitano l'ossido rosso di rame od il suo idrato. Del pari i sali di ferro non sono precipitati dall'ammoniaca in presenza di acido tartarico per analogo motivo.

Eteri tartarici. — Degli eteri tartarici si conosce bene il *tartarato acido di etile*, o acido etiltartarico $(C_4O_6H_5.C_2H_5)$, che forma cristalli deliquescenti, di sapore acido; il *tartarato bietilico* $= C_4O_6H_4(C_2H_5)_2$, liquido, che bolle a 280° e l'etere bimetilico $C_4O_6H_4(CH_3)_2$ che fonde a 85° e forma un liquido oleoso, che a 282° bolle scomponendosi in parte.

Sintesi ed isomeria fisica dell'acido tartarico. — In primo luogo si può ottenere acido tartarico per via sintetica trattando il gliossale (vedasi l'aldeide dell'acido ossalico a pag. 470) con acido cianidrico e successivamente con acido cloridrico, che determina la saponificazione dei nitrili (Sträcker):

$$1)\quad \begin{array}{l} C{:}O.H \\ | \\ C{:}O.H \end{array} + \begin{array}{l} HCN \\ HCN \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} HO\text{-}CH.CN \\ | \\ HO\text{-}CH.CN \end{array}$$

$$2)\quad \begin{array}{l} HO\text{-}CH\text{-}CN \\ | \\ HO\text{-}CH\text{-}CN \end{array} + 4\,H_2O \longrightarrow \begin{array}{l} HO\text{-}{}^*CH\text{-}CO.OH \\ | \\ HO\text{-}{}^*CH\text{-}CO.OH \end{array} + 2\,NH_3.$$

In secondo luogo come dall'acido monobromosuccinico per mezzo dell'ossido d'argento umido (Kékülè) si ottiene l'acido malico (pag. 478), che è l'acido ossisuccinico, nello stesso modo dall'acido bibromosuccinico si prepara sinteticamente l'acido tartarico, che è l'acido biossisuccinico. Lo schema seguente dà conto della formazione dell'acido in discorso e della sua chimica costituzione:

$$\underset{\text{acido bibromosuccinico}}{\begin{array}{l} {}^*CHBr.CO.OH \\ {}^*CHBr.CO\,OH \end{array}} + \begin{array}{l} AgOH \\ AgOH \end{array} \longrightarrow \underset{\text{acido tartarico}}{\begin{array}{l} {}^*CH(OH).CO.OH \\ | \\ {}^*CH(OH).CO.OH \end{array}} + \begin{array}{l} AgBr \\ AgBr. \end{array}$$

L'acido tartarico preparato con questo secondo processo sintetico (*acido mesotartarico*) differisce dall'acido tartarico ordinario, principalmente per le proprietà ottiche. L'acido ordinario è destrogiro, l'acido ottenuto per tal modo artificialmente è inattivo (Pasteur, 1853), cioè non agisce sulla luce polarizzata.

Non raramente dal tartaro, che alcuni mosti lasciano nei vasi vinari, si estrae l'acido tartarico che non agisce sulla luce polarizzata, precipita la soluzione di cloruro di calcio, cristallizza con $2H_2O$ e in forme diverse dall'acido tartarico ordinario (*destrorso*), che è anidro. Questo isomero si chiama *acido racemico*. Neutralizzato in parte con soda, in parte con ammoniaca, somministra cristalli di *racemato doppio di sodio* e *ammonio* in due diverse modificazioni cristalline, sebbene molto simili; ognuna di esse contiene un diverso isomero dell'acido tartarico. Difatti mentre l'acido racemico è inattivo, uno dei sali contiene acido destrogiro, e l'altro acido levogiro (Pasteur). L'acido racemico, infatti, risulta dalla combinazione dell'acido tartarico destrorso con l'acido tartarico sinistrorso. Si possono separare i due isomeri fisici costituenti l'acido racemico anche per mezzo dei sali di un'alcaloide (*cinconina*), che sono di diversa solubilità poichè il tartarato levogiro è meno solubile del destrogiro e cristallizza quindi per primo. Anche per azione di alcune muffe (*Penicillum glaucum*, *Bac. acidi laevolactici*) che attaccano di preferenza uno dei costituenti, si può da una forma racemica ottenere l'altro costituente attivo.

Si conoscono, quindi, quattro isomeri fisici dell'acido tartarico:

1° *acido tartarico destrogiro ordinario* molto comune, che fonde a 170°;

2° *acido tartarico levogiro*, che uniti col destrogiro o ordinario forma l'acido racemico; i suoi sali hanno solubilità diversa da quelli dell'acido destrogiro.

3° *acido racemico inattivo*, che si può scindere nell'isomero destrogiro e nell'isomero levogiro, meno comune;

4° *acido mesotartarico, sintetico, inattivo, per interna compensazione* che non si scinde in isomeri attivi, avendo i due atomi di carbonio asimmetrici con attività ottica opposta. Cristallizza anidro, fonde a 143°.

Si spiega l'esistenza di questi casi di *isomeria fisica* riflettendo che questo acido ha due atomi di carbonio *asimmetrici*, cioè legati a quattro gruppi atomici differenti. Se entrambi i due atomi di carbonio asimmetrico costituiscono un

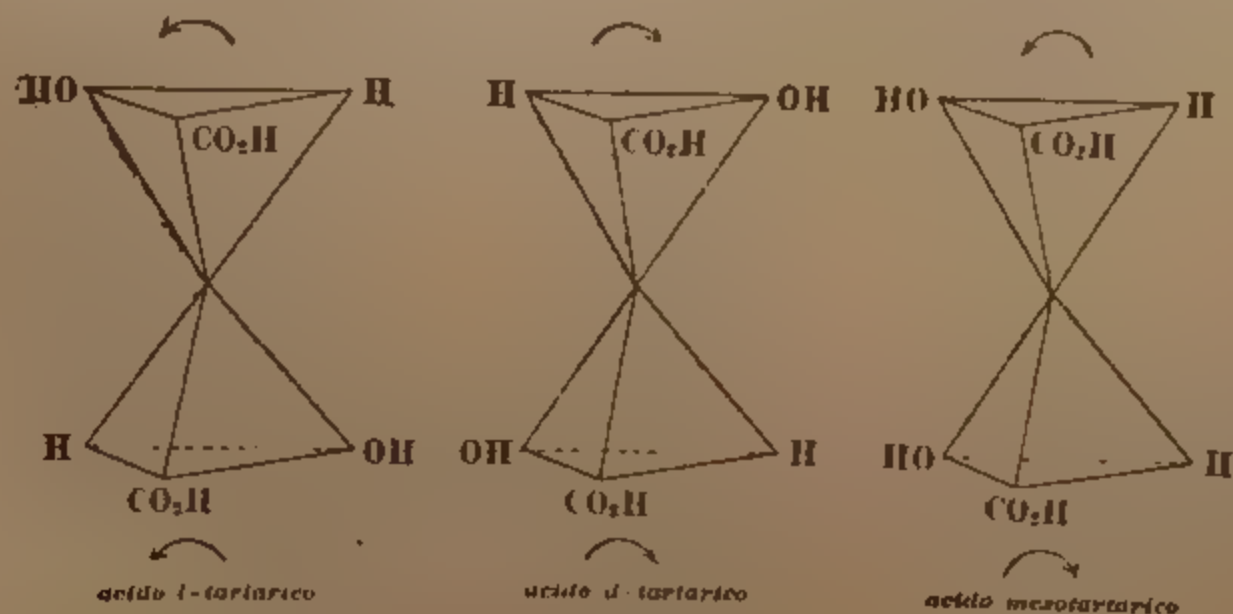



Fig. 198.

aggruppamento destrogiro o levogiro si hanno le prime due forme. [1] L'unione di due molecole di diversa attività ottica forma l'acido racemico. Se infine i due atomi di carbonio asimmetrici hanno attività ottica opposta, si ha la 4ª forma inattiva per interna compensazione. La rappresentazione grafica dei diversi isomeri fisici dell'acido tartarico si vede nella figura 198. Anche senza rappresentare con figure solide tali schemi, questi possono essere sostituiti dalle

---

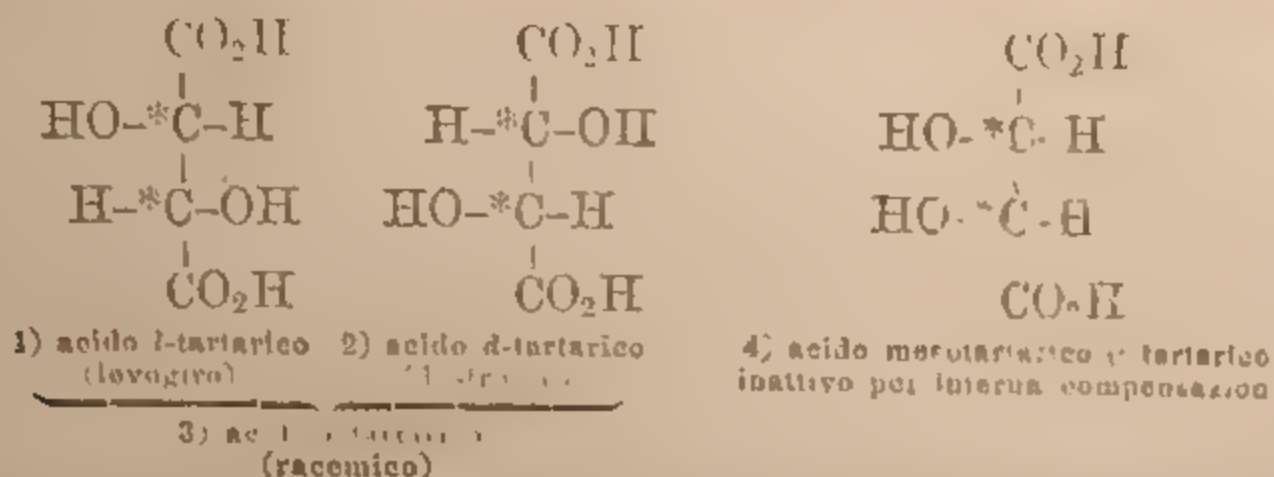
[1] La rotazione della luce polarizzata si desume dall'ordine in cui si succedono i gruppi atomici sulla faccia del tetraedro opposta al vertice comune osservandola dall'esterno; e cioè secondo che si va dal più leggero a quelli più pesanti (H, OH, CO_2H) ruotando verso sinistra o verso destra.

loro proiezioni sul piano della carta (secondo la convenzione di Fischer) nel modo seguente:

$$
\begin{array}{ccc}
CO_2H & CO_2H & CO_2H \\
HO-{}^{*}C-H & H-{}^{*}C-OH & HO-{}^{*}C-H \\
H-{}^{*}C-OH & HO-{}^{*}C-H & HO-{}^{*}C-H \\
CO_2H & CO_2H & CO_2H
\end{array}
$$

1) acido *l*-tartarico (levogiro) 2) acido *d*-tartarico ([illegible])

3) ac[illegible] (racemico)

4) acido mesotartarico o tartarico inattivo per interna compensazione

Le forme destrogire si indicano ordinariamente premettendo la lettera *d*-, le levogire colla lettera *l*-, le racemica colla lettera *r*- o (*d*- + *l*-) e le inattive infine colla lettera *i*- premessa al nome del composto.

62. **Ossiacidi polibasici.** - ***Acido citrico*** = $C_6O_7H_8$ (*ac. 3 pentanol, 1-3'-5 trioico*). Anche l'acido citrico fu scoperto da Scheele (1784) nel succo di diverse piante. Trovasi in quantità assai elevata da 6 a 7 % nel frutto del limone, del cedro e di altre auranziacee; insieme con l'acido malico, ma in quantità minore, nelle sorbe, nel ribes, nelle ciliege ed in altri frutti insieme coll'acido tartarico (tamarindo). Nelle foglie di varie piante, nei tuberi e nei bulbi di altre, in luogo dell'acido libero si rinviene il citrato acido di calcio o di potassio.

Si estrae dal succo dei cedri e dei limoni, ai quali si toglie la scorza per averne l'essenza: indi si spremono in gabbie di legno con strettoi simili a quelli del vino, in opifici che nelle provincie del mezzogiorno d'Italia si dicon *rappeti*. Il succo si lascia a sè perchè cominci a fermentare, e perchè la mucillaggine e le materie albuminoidi si depongano; indi si filtra e si satura a caldo con carbonato di calcio e calce idrata. Tutto l'acido citrico, o quasi tutto si depone allo stato di citrato tricalcico, che è insolubile a 100°; questo si lava e si scompone con acido solforico. Si separa tosto il solfato calcico; si filtra, si evapora la soluzione fino alla densità di 1,13 e si concentra a blando calore, per poter far cristallizzare l'acido citrico.

L'acido citrico forma grossi prismi rombici con una molecola di acqua: scaldato a 130° perde l'acqua e fonde a 153°.

La sua soluzione acquosa si cuopre presto di muffe e si altera. Gli ossidanti (acido nitrico), non che la potassa fusa, lo scindono in acido ossalico e acetico.

L'acido citrico è usato nell'arte tintoria; serve come mordente per le indiane, per estrarre la materia colorante gialla del cartamo, e per alcuni colori rossi. In farmacia è impiegato per la fabbricazione dei citrati effervescenti e di limonate purgative (magnesiache); negli usi domestici serve per fare limonate. Nei laboratori serve principalmente per l'analisi dei *perfosfati*, poichè tanto questo acido come i suoi sali ammonici sciolgono il fosfato bicalcico e i fosfati basici e non il fosfato tricalcico.

La Sicilia dovrebbe essere la sede dell'industria dell'acido citrico; fino a pochi anni or sono però, ivi si concentrava la maggior parte del succo con spreco di combustibile e di prodotto, ed ogni anno si esportavano da 15 a 20 mila quintali di succo cotto, colorito di rosso scuro o tutto al più si preparava il citrato di calcio. In questi ultimi anni è sorta in Sicilia (Messina) la prima fabbrica nazionale di questo interessante prodotto. Nel 1911 si esportarono dall'Italia q.li 100 di questo acido e q.li 81.488 di citrato di calcio pel valore di circa 13 milioni.

Nel 1915 l'importazione di acido citrico era ridotta a q.li 179 per L. 98.450 e l'esportazione giunse a q.li 7555 per L. 4.155.250. Si esportarono però ancora q.li 67.040 di citrato di calcio per L. 12.603.520.

L'acido citrico è tribasico e forma tre categorie di sali (*citrati*):

1° sali monometallici o biacidi $= C_6H_5O_7.H_2M^{\bullet}$
2° » bimetallici o monoacidi $= C_6H_5O_7.HM^{\bullet}_2$
3° » neutri . . . . $= C_6H_5O_7.M^{\bullet}_3$.

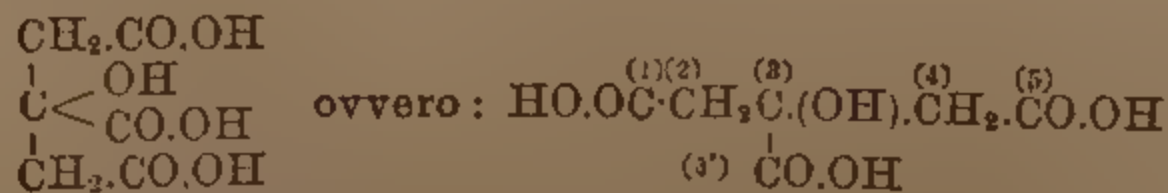
Il *citrato calcico* $(C_6H_5O_7)_2Ca_3.4H_2O$ è insolubile nell'acqua bollente, invece si scioglie nell'acqua fredda; il *citrato ferrico* si scioglie nella soluzione di acido citrico, analogamente ai sali consimili dell'acido tartarico.

Il *citrato di magnesio* $(C_6H_5O_7)_2Mg_3$ cristallizza con 14 molecole di acqua.

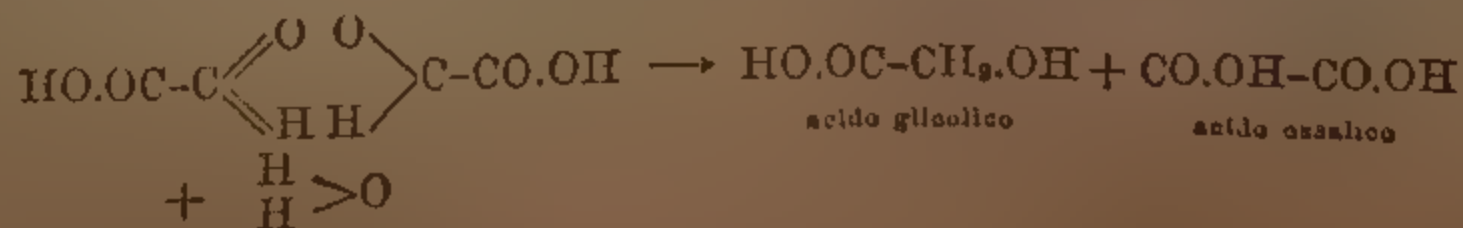
Sono ben noti fra i suoi eteri i citrati *mono-, di-* e *trietilico* e l'*acetilcitrato etilico* $C_6H_4O_7(C_2H_5)_3(C_2H_3O)$, che documenta il carattere alcolico dell'acido citrico.

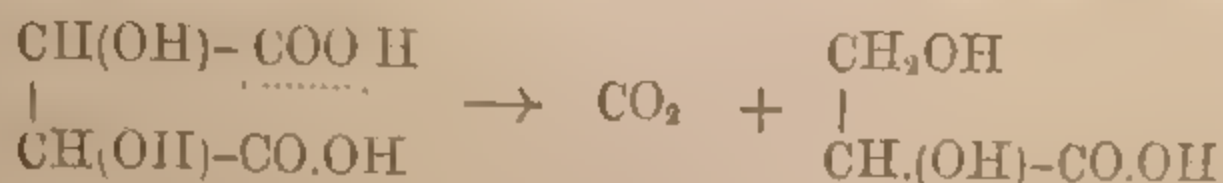
Sintesi e costituzione chimica dell'acido citrico. — La sintesi dell'acido citrico (Adam e Grimaux, 1870) fu conseguita partendo dalla glicerina che ha per formola: $CH_2.OH-CH.OH-CH_2.OH$, la quale trasformata in dicloridrina (*2-propanol-1-3-diclorato*): $CH_2Cl-CH.OH-CH_2.Cl$ e poi ossidata con bicromato potassico ed acido solforico, fornì il dicloroacetone simmetrico (*propanone 1-3-diclorato* $CH_2Cl-CO-CH_2.Cl$.

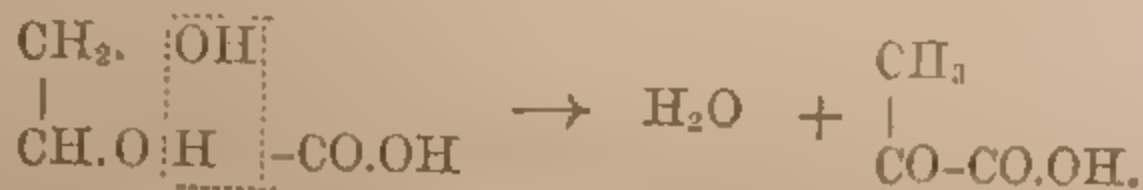
Il dicloroacetone, combinato con acido cianidrico, dette il diclorossisobutirronitrile $CH_2.Cl-C(OH)(CN)-CH_2.Cl$, che per saponificazione fornì l'acido $CH_2.Cl-C(OH)(CO_2H)-CH_2.Cl$, che è l'acido dicloroacetonico; il quale a sua volta fu trasformato nell'acido dicianoacetonico $CH_2.CN-C(OH)(CO_2H)-CH_2.CN$; poi con acido cloridrico ed acqua si operò la conversione dei gruppi CN in CO.OH; e così si formò l'acido citrico identico a quello estratto dai limoni, ed al quale spetta la formola di costituzione:

$$CH_2.CO.OH-C(OH)(CO.OH)-CH_2.CO.OH \quad \text{ovvero:} \quad HO.O\overset{(1)(2)}{C}{\cdot}CH_2\overset{(3)}{C}.(OH).\overset{(4)}{C}H_2.\overset{(5)}{C}O.OH, \quad \overset{(3')}{\ } C(3)-CO.OH$$

63. Acidi aldeidici e chetonici. — Abbiamo visto (pag. 470) come all'acido ossalico corrispondano due aldeidi: La prima **acido gliossilico**, la seconda *gliossale*. Questa prima aldeide ha insieme le funzioni di aldeide ed acido ed è l'esempio del più semplice acido aldeico.

Per ebullizione con potassa caustica l'acido gliossilico si trasforma in acido glicolico ed ossalico: e ciò può spiegarsi ammettendo che una molecola di detto acido addizioni due atomi d'idrogeno; l'altra un atomo d'ossigeno:

$$HO.OC-C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}\ {\overset{O}{\underset{H}{\gtrless}}}C-CO.OH + {H \atop H}{>}O \longrightarrow \underset{\text{acido glicolico}}{HO.OC-CH_2.OH} + \underset{\text{acido ossalico}}{CO.OH-CO.OH}$$

Acido piruvico CH_3-CO.COOH. È il più semplice degli acidi chetonici e deve il suo nome al modo con cui fu ottenuto, cioè per distillazione secca dell'acido tartarico. Questo perde anzitutto CO_2 trasformandosi in acido glicerico:

$$\begin{matrix} CH(OH)-COOH \\ | \\ CH(OH)-CO.OH \end{matrix} \rightarrow CO_2 + \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH.(OH)-CO.OH \end{matrix}$$

l'acido glicerico perdendo H_2O dà l'acido piruvico

$$\begin{matrix} CH_2.\ OH \\ | \\ CH.O\ H\ -CO.OH \end{matrix} \rightarrow H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO-CO.OH. \end{matrix}$$

Tale formola è confermata dall'ottenimento dell'acido piruvico per saponificazione del cianuro di acetile:

$$CH_3CO.Cl \rightarrow CH_3.CO.CN \rightarrow CH_3.CO.COOH.$$

Questo è il metodo generale di preparazione degli acidi chetonici.

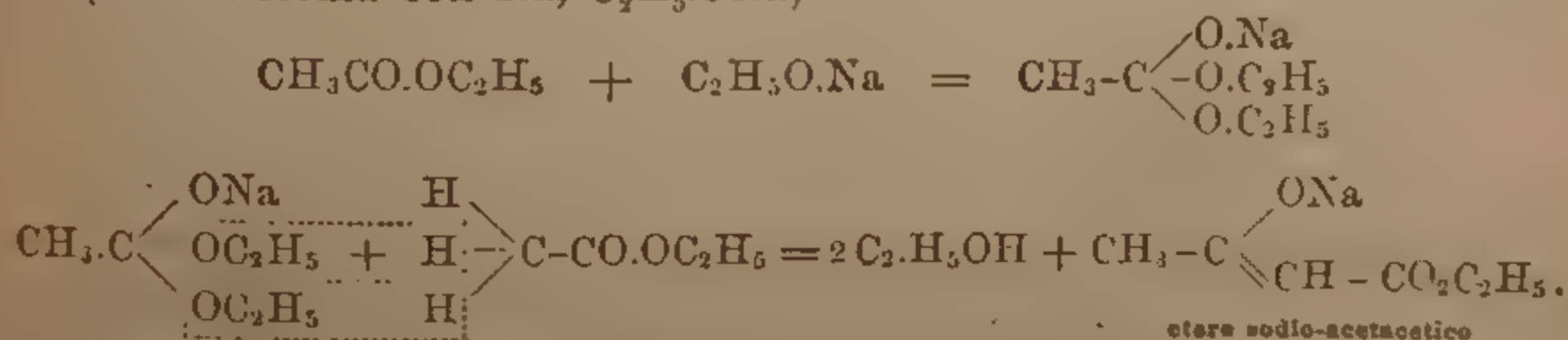
L'acido piruvico è liquido che solidifica a + 9°, bolle a 165°, peso specifico = 2,27 miscibile con acqua, ha odore simile a quello dell'acido acetico ed è acido più energico dell'acido propionico.

Acido acetacetico. — Quest'acido ha di per sè poca importanza, ma ne ha molta il suo etere etilico detto *etere acetacetico*.

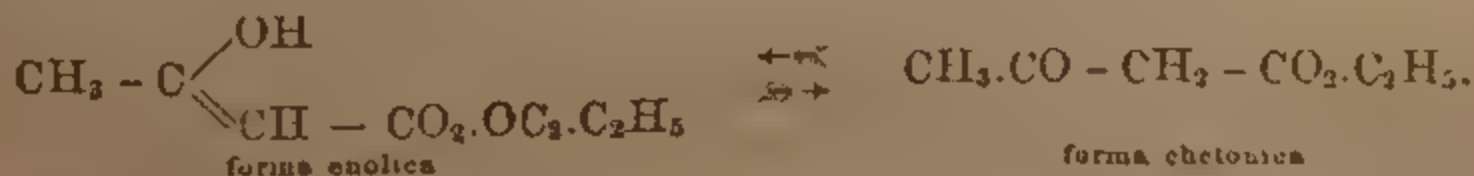
Questo si prepara per azione del sodio sull'acetato d'etile in presenza di alcol. (L'alcol forma con Na, C_2H_5.ONa)

$$CH_3CO.OC_2H_5 + C_2H_5O.Na = CH_3-C\begin{cases} O.Na \\ O.C_2H_5 \\ O.C_2H_5 \end{cases}$$

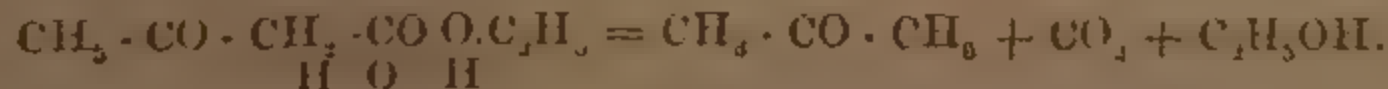
$$CH_3.C\begin{cases} ONa \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases} + \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\rangle C-CO.OC_2H_5 = 2\,C_2.H_5OH + CH_3-C\begin{cases} ONa \\ CH-CO_2C_2H_5. \end{cases}$$

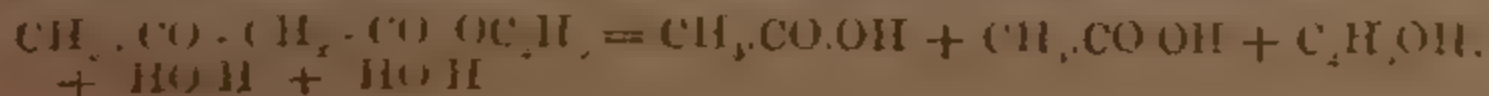
etere sodio-acetacetico

Questo etere per trattamento con acido acetico forma l'etere acetacetico che può esistere nelle due forme:

$$CH_3-C\begin{cases} OH \\ CH-CO_2.OC_2.C_2H_5 \end{cases} \rightleftarrows CH_3.CO-CH_2-CO_2.C_2H_5.$$

forma enolica — forma chetonica

Questo caso speciale di isomeria, che si ottiene dalla medesima sostanza a seconda dei diversi reagenti è detto **tautomeria**. Le due forme *enolica* e *chetonica* (dette perciò *tautomere*) dànno luogo a derivati diversi corrispondenti alle sue diverse strutture sopra riportate.

Lo stesso composto si scinde poi per azione degli acidi e degli alcali in due diversi modi: si distinguono perciò la *scissione chetonica* e la *scissione acida*. La prima ha luogo scaldando l'etere acetacetico con soluzioni diluite di acidi o di alcali e i prodotti che si ottengono sono: acetone, anidride carbonica ed alcol:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\,O.C_2H_5 \\ H\ \ O\ \ H \end{matrix} = CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

La seconda si effettua scaldando l'etere acetacetico con soluzione alcolica concentrata di soda o potassa e dà luogo ad acido acetico ed alcol:

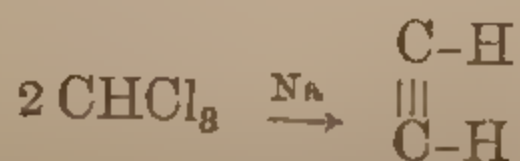
$$\begin{matrix} CH_3.CO\cdot CH_2\cdot CO\,OC_2H_5 \\ +\ HOH\ +\ HOH \end{matrix} = CH_3.CO.OH + CH_3.CO\,OH + C_2H_5OH.$$

61. **Carburi acetilènici.** - *Acetilene* (*etine*). — L'acetilene che già conosciamo (v. pag. 222), ci porge esempio di un radicale tetravalente. Infatti dalla sua formola C_2H_2 si desume che i due atomi di carbonio devono essere legati per tre valenze.

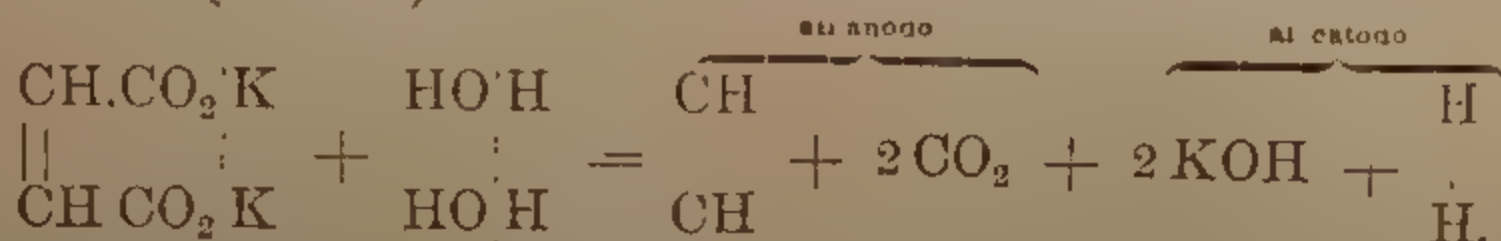
$$H\text{-}C \equiv C\text{-}H,$$

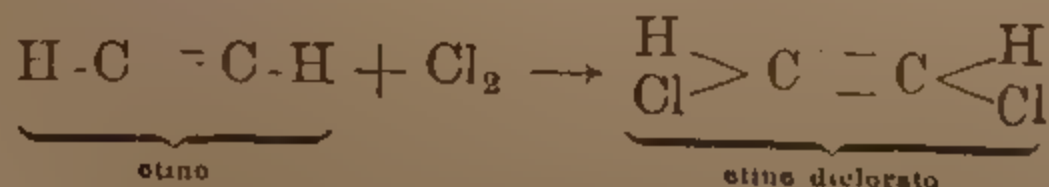
onde due di questi doppî legami potranno sciogliersi per unirsi a quattro atomi o radicali monovalenti. È un gas senza colore, di odore sgradevole, parzialmente solubile nell'acqua.

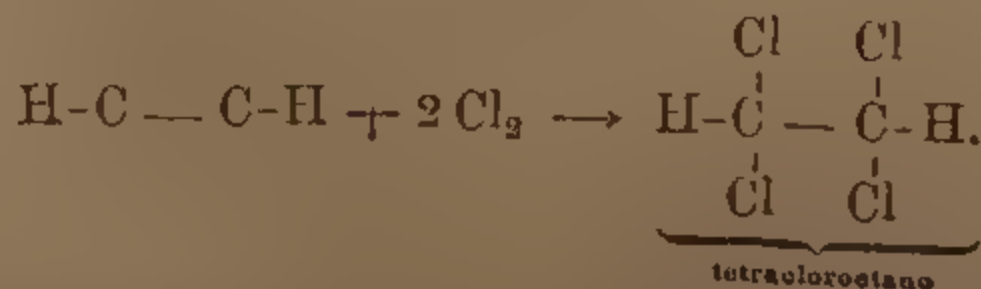
Esso è il primo termine di una serie di idrocarburi che diconsi appunto acetileni $= C_nH_{2n-2}$. Sono ben conosciuti, per es., l'*allilene* (*propine*) (C_3H_4), il *crotonilene* (*2-butiline*) (C_4H_6), il *metil-etil-acetilene* (*pentine*) (C_5H_8), ecc. in cui esistono due atomi di carbonio uniti fra loro con triplice legame.

Oltre ai modi di preparazione indicati per l'acetilene diremo che può ottenersi anche dal cloroformio per azione del sodio:

$$2\,CHCl_3 \xrightarrow{Na} \begin{matrix} C\text{-}H \\ ||| \\ C\text{-}H \end{matrix}$$

e per elettrolisi degli acidi maleico e fumarico in modo analogo a quello con cui si ottengono per elettrolisi l'etano e l'etilene (v. questi) da altri acidi (Kékülé):

$$\begin{matrix} CH.CO_2K \\ || \\ CH.CO_2K \end{matrix} + \begin{matrix} HO.H \\ \\ HO.H \end{matrix} = \overbrace{\begin{matrix} CH \\ \\ CH \end{matrix} + 2\,CO_2}^{\text{all'anodo}} + \overbrace{2\,KOH + \begin{matrix} H \\ \\ H. \end{matrix}}^{\text{al catodo}}$$

Gli acetileni quando si trattano con gli alogeni, dànno composti di addizione come fanno le olefine. Si hanno composti diversi secondo le quantità dell'alogeno impiegato. Con 2 atomi monovalenti producono derivati bivalenti:

$$\underbrace{H\text{-}C \equiv C\text{-}H}_{\text{etino}} + Cl_2 \longrightarrow \underbrace{\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\!\!>C = C<\!\!\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}}_{\text{etine diclorato}}$$

con quattro atomi dànno derivati saturi:

$$H\text{-}C \equiv C\text{-}H + 2\,Cl_2 \longrightarrow \underbrace{\begin{matrix} & Cl & & Cl & \\ & | & & | & \\ H\text{-} & C & - & C & \text{-}H. \\ & | & & | & \\ & Cl & & Cl & \end{matrix}}_{\text{tetracloroetano}}$$

Gli acetileni presentano isomeri con costituzione differente, oltre che per ramificazione della catena, anche secondo il modo col quale gli atomi del C sono collegati, poichè si considerano come omologhi degli acetileni le *diolefine*, cioè gli idrocarburi con due doppî legami:

$$\underbrace{H_3C\text{-}C \equiv CH}_{\text{[illegible] o allilene (propine)}} \qquad \underbrace{H_2C = C = CH_2}_{\text{allene (propandiene)}}.$$

Gli acetileni possono pertanto essere considerati come radicali tetravalenti.

L'idrogeno dell'acetilene è sostituibile dai metalli: formansi per tal modo gli ***acetiluri*** (pag. 223) composti instabili ed esplosivi. La formola dell'acetiluro d'argento è perciò: $Ag-C \equiv C-Ag$. Questa proprietà di avere l'idrogeno sostituibile dei metalli è posseduta da tutti gli idrocarburi acetilenici che posseggono il gruppo $\equiv CH$; essendo appunto l'atomo di idrogeno di questo gruppo che viene sostituito dai metalli.

Diamo uno specchio dei principali acetileni e delle isomere diolefine:

	Acetileni	Formola	P. Eb.ne
C_3H_4	**Allilene o metilacetilene** (*propine*)	$CH_3.C \equiv CH$	gas
C_4H_6	**Crotonilene o dimetilacetilene** (2 *butine*)	$CH_3.C \equiv C.CH_3$	27°
	Etilacetilene (3-*butine*)	$C_2H_5.C \equiv CH$	18°
C_5H_8	**Metiletilacetilene** (3-*pentine*)	$C_2H_5.C \equiv C.CH_3$	55°
	n-Propilacetilene (4-*pentine*)	$C_3H_7.C \equiv CH$	48°
	Isopropilacetilene (3-*metil*-1 *butine*)	$(CH_3)_2CH.C \equiv CH$	28°
	Metil-n-propilacetilene (4-*esine*)	$C_3H_7.C \equiv C.CH_3$	84°

Diolefine	Formola	P. Eb.ne
Allene o allilene simm.co (*propandiene*)	$CH_2=C=CH_2$	gas
Divinile o eritrene (1-3-*butandiene*)	$CH_2=CH.CH=CH_2$	— 5°
Piperilene (1,-3-*pentandiene*)	$CH_2=CH.CH=CH.CH_3$	+ 42°
Isoprene (2-*metil*-$\Delta_{1,3}$ *butandiene*)	$CH_2=CH-C(CH_3)=CH_2$	35°
Diallile (1-5-*esadiene*)	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	59°

65. **Alcoli polivalenti** - ***Eritrite*** (*butanetetrol*) $= C_4H_{10}O_4$ oppure $C_4H_6.(OH)_4$. — Questo composto è l'alcol tetravalente meglio conosciuto fino ad oggi.

Si estrae da alcuni licheni e da alcune alghe, tra le quali il *Protococcus vulgaris* dove esiste allo stato di etere dell'acido orsellico; è un composto ben cristallizzato, senza colore, solubile nell'acqua e nell'alcol; non solubile nell'etere. Fonde a 126° e bolle a 330°.

La sua costituzione si rappresenta colla formola seguente:

$$CH_2.OH-{}^*CH.OH-{}^*CH.OH-CH_2.OH,$$

da cui si vede che possiede due atomi di *C asimmetrici ed ha perciò 4 stereoisomeri come l'acido tartarico.

Forma eteri cogli acidi. Coll'acido nitrico forma il nitrato eritrico $C_4H_6(O.NO_2)_4$ fusibile a 61°, esplodente facilmente anche per percussione; e si conosce anche un *acido eritrico*: $C_4H_8O_5 = C_3H_4.(OH)_3.CO_2H$.

Arabite e ***Xilite*** (*pentan-pentòlo*)$=C_5H_{12}O_5$ oppure $C_5H_7(OH)_5$. — Sono due alcoli pentavalenti isomeri, che si ottengono per riduzione delle rispettive aldeidi (v. *arabinosio xilosio*). Il primo è solido, bianco cristallizzato e fonde a 103°, il secondo è liquido sciropposo. Gli alcoli pentavalenti hanno il nome generico di *pentìti*.

Per ossidazione le pentiti dànno luogo prima alle rispettive aldeidi (*pentosi*) che sono sostanze zuccherine (vedi oltre), poi ad acidi monobasici (*pentonici*) e finalmente ad acidi bibasici, tra loro stereoisomeri, che hanno il nome generico di *acidi triossiglutarici* e la formola:

$$COOH.[CH(OH)]_3.COOH.$$

Mannite (*esan-esòlo* $= C_6H_{14}O_6$ oppure $C_6H_8(OH)_6$. — La mannite è l'alcol del radicale esavalente C_6H_8, e comprende due gruppi caratteristici di alcol primario ($CH_2.OH$) e quattro di alcol secondario ($CH.OH$). Come tutti gli alcoli forma eteri con varî acidi; così si ha l'etere esanitrico della mannite, ossia nitrato mannitico $= C_6H_8(O.NO_2)_6$ fusibile a 180°, facilmente esplodente.

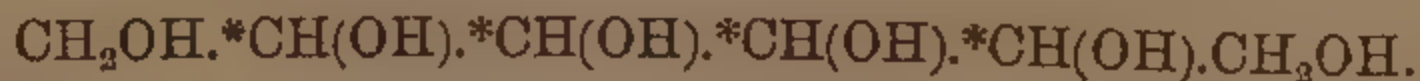
La mannite è sostanza molto conosciuta, che si estrae dal succo naturalmente condensato sulla scorza del frassino, chiamato in commercio *manna*, e da quello di molte altre piante. Si estrae dalla manna trattandola con alcol bollente, e facendo cristallizzare il soluto alcolico. Si può ottenere anche artificialmente dal mannosio ($C_6H_{12}O_6$), che è la sua aldeide (come vedremo fra breve), per mezzo dell'amalgama di sodio, o per speciale fermentazione dal saccarosio e dallo zucchero invertito. (V. questi.)

La mannite cristallizza in aghi lucenti prismatici; è solubile in acqua ed alcol, è insolubile nell'etere; ha sapore dolce: fonde a 166°: verso 200° e si disidrata e si converte in *mannitana* ($C_6H_{12}O_5$).

Oltre alla mannite ordinaria, che è destrogira, si conosce la *l*- mannite (levogira) e la forma racemica.

Dulcite $= C_6H_{14}O_6$. — In alcune piante esiste questo alcol esavalente che è isomero colla mannite, ed è chiamato anche *melampirina* dal nome della pianta da cui principalmente si estrae; è poco solubile nell'acqua; e quasi insolubile nell'alcol. Fonde a 188°, cristallizza in grossi prismi monoclini e si ottiene artificialmente dallo *zucchero di latte* per mezzo dell'amalgama di sodio. È inattiva alla luce polarizzata.

La formola della mannite e della dulcite si può così rappresentare, mettendo in evidenza gli atomi di *C asimmetrici:

$$CH_2OH.{}^*CH(OH).{}^*CH(OH).{}^*CH(OH).{}^*CH(OH).CH_2OH.$$

Per considerazioni analoghe a quelle espresse a proposito dell'acido tartarico saranno possibili 8 isomeri fisici, ed infatti questi sono noti ed hanno i nomi di *sorbite* (*d*- e *l*-)-*idite*, e *talite*. Le loro formole sono riportate nel quadro a pag. 494. Gli alcoli esavalenti diconsi *esìti*.

Acidi dei radicali esavalenti. — Da questi alcoli esavalenti e dalle loro aldeidi (che studieremo or ora col nome di *esosi*) si possono ottenere per moderata ossidazione acidi monocarbossilici, per più energica ossidazione acidi bicarbossilici (bibasici). I primi hanno tutti la formola

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).COOH.$$

Sono quindi stereoisomeri ed hanno il nome generico di *acidi esonici* e il nome specifico dell'alcol o dell'aldeide da cui provengono.

Si hanno così

l'*acido mannonico* dalla *mannite* (e dal mannosio)
» *gluconico* » *sorbite* (e dal glucosio)
» *gulonico* » » (e dal gulosio)
» *talonico* » *dulcite* (e dal talosio), ecc.

Gli acidi bibasici hanno la formola generale.

COOH.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).COOH

e il nome generico di acidi *saccarici*. I più importanti di essi sono i seguenti:

Acido saccarico = $C_4H_4(OH)_4.(CO_2H)_2$. — Per ossidazione del glucosio, della mannite, e dell'acido gluconico si ottiene l'acido saccarico bibasico, solubile nell'acqua, non cristallizzabile, che si agglomera in una massa amorfa deliquescente, noto nelle tre modificazioni ottiche *d*-, *l*- ed *i*-.

L'acido saccarico si produce anche ossidando lo *zucchero di canna* con tre volte il suo peso di acido nitrico a 50° e alla sua volta ossidato con acido nitrico, si trasforma in acido tartarico = $[C_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2]$.

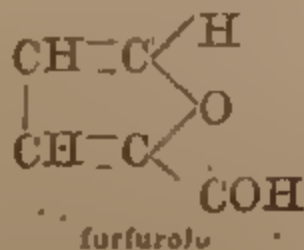
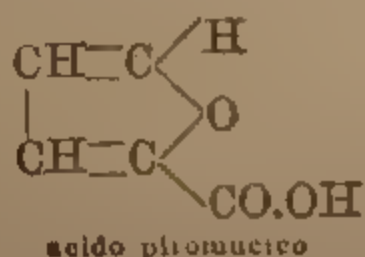
Acido mucico. — Ossidando la dulcite, con acido nitrico si ottiene l'acido mucico isomero dell'acido saccarico. Si prepara per lo più dallo zucchero di latte di cui or ora parleremo.

È poco solubile nell'acqua fredda; e per ulteriore ossidazione fornisce acido tartarico e insieme acido ossalico.

Per distillazione secca perdendo $CO_2 + 3H_2O$ si converte in acido *piromucico* = $C_4H_3O.CO.OH$, monobasico.

È conosciuta l'aldeide di questo acido *piromucico* che è: $C_4H_3O.COH$ e si produce nella distillazione secca di molte materie organiche, per es. zucchero, segatura, crusca ecc.: ha odore aromatico caratteristico, bolle a 162° ed è chiamata *furfurolo*. Le formole di struttura di questi composti sono:

```
CH═C⟨H            CH═C⟨H
|    >O           |    >O
CH═C⟨             CH═C⟨
     CO.OH             COH
```

acido piromucico — furfurolo

Appartengono perciò ai composti ciclici e ne riparleremo a suo tempo.

---

66. **Carboidrati.** — Si possono considerare come derivati degli alcoli polivalenti ora rammentati, una serie di composti di natura aldeica od acetonica, che esistono in grande quantità nelle piante, ed i composti che da essi derivano per disidratazione. Gli atomi di ossigeno e di idrogeno esistenti in queste sostanze sono nelle proporzioni relative che occorrono a formare acqua: e perciò sono denominati ordinariamente *idrati di carbonio* o ***sostanze carboidrate.***

Le loro formole molecolari non si possono stabilire con considerazioni molto semplici, non conoscendosi alcuna di queste sostanze allo stato vaporoso: ma per le sottili indagini del Kiliani, E. Fischer ed altri, questa parte della chimica organica ha fatto importanti progressi, dei quali daremo un breve cenno.

Hanno per maggior parte la proprietà di agire sulla luce polarizzata, contenendo per lo più degli atomi di carbonio *asimmetrici*.

Si sogliono raggruppare tutte in tre classi distinte cioè *monosi* o zuccheri semplici, *disaccaridi* o saccarosi e *polisaccaridi* o *sostanze*

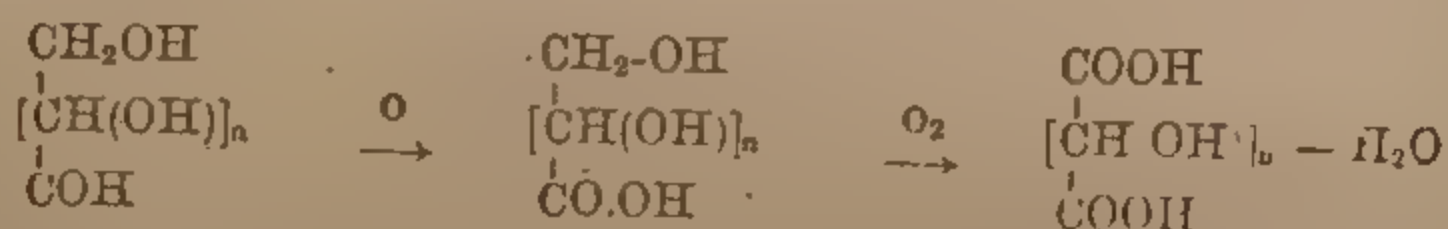
cellulosiche. I *monosi* poi si dividono in gruppi che prendono il nome dal numero di atomi di carbonio che contengono. Si hanno così *diosi*, *triosi*, *tetrosi*, *pentosi*, *esosi*, ecc.

Le materie zuccherine comprendono le due prime classi; in una sono riuniti gli zuccheri che corrispondono alla formola $= C_nH_{2n}O_n$ e sono detti monosi. Tra essi i più importanti sono gli esosi $= C_6H_{12}O_6$; e ricevono il nome generico di *glucosi* dal più comune di essi, od ***esosi*** dal loro numero di atomi di carbonio; nell'altro quelli che sono rappresentati dalla formola $= C_{12}H_{22}O_{11}$, e sono detti *saccarosi*, ***disaccaridi*** o ***biosi***.

67. Generalità dei monosi. — I monosaccaridi sono alcoli aldeici o chetonici contenenti uno o più gruppi ossidrilici, uno dei quali direttamente collegato ad un atomo di carbonio, che è a sua volta attaccato ad un carbonile. Il gruppo caratteristico di questi composti è dunque

$$-CH(OH)-CO-.$$

Sono detti *aldosi* o *chetosi* a seconda che hanno funzione aldeica o chetonica. Gli aldosi per ossidazione dànno luogo prima ad un acido monobasico, poi continuando l'ossidazione, ad un acido bibasico contenenti entrambi lo stesso numero di atomi di carbonio dell'aldosio:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ [CH(OH)]_n \\ | \\ COH \end{matrix} \xrightarrow{O} \begin{matrix} CH_2\text{-}OH \\ | \\ [CH(OH)]_n \\ | \\ CO.OH \end{matrix} \xrightarrow{O_2} \begin{matrix} COOH \\ | \\ [CH(OH)]_n \\ | \\ COOH \end{matrix} - H_2O$$

I chetosi invece dànno per ossidazione acidi con minor numero di atomi di carbonio spezzandosi la catena al posto contenente il carbonile.

Per riduzioni dànno entrambi l'alcol corrispondente, così gli aldoesosi e chetoesosi dànno delle *esiti*, i chetopentosi e aldopentosi delle *pentiti*, ecc.

Le reazioni dei monosi sono in genere quelle comuni alle aldeidi ed ai chetoni (v. pag. 460).

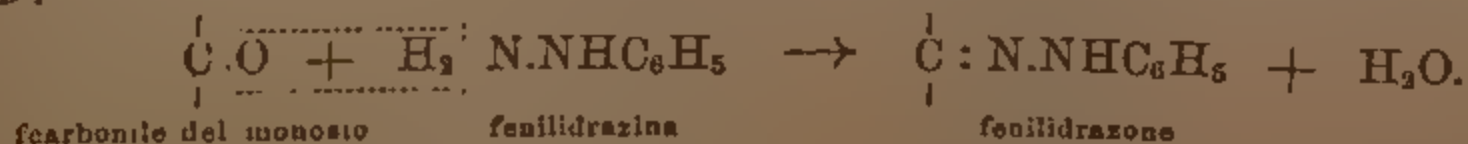
1°. Riducono a caldo la soluzione ammoniacale d'argento con formazione di specchio metallico.

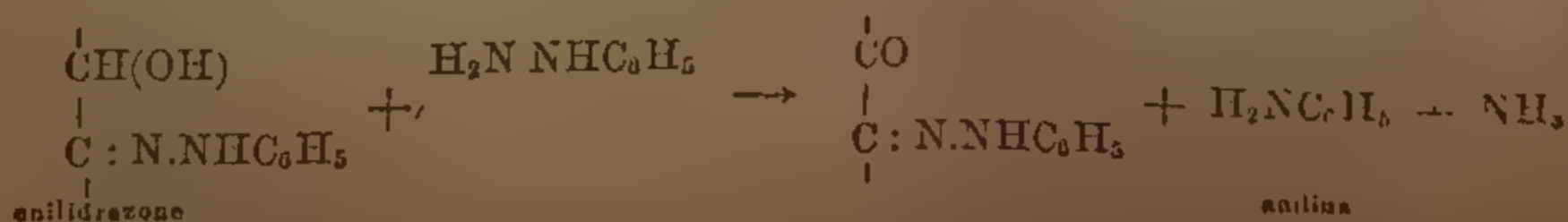
2°. Riscaldate con alcali si colorano in giallo, poi in bruno e in fine resinificano.

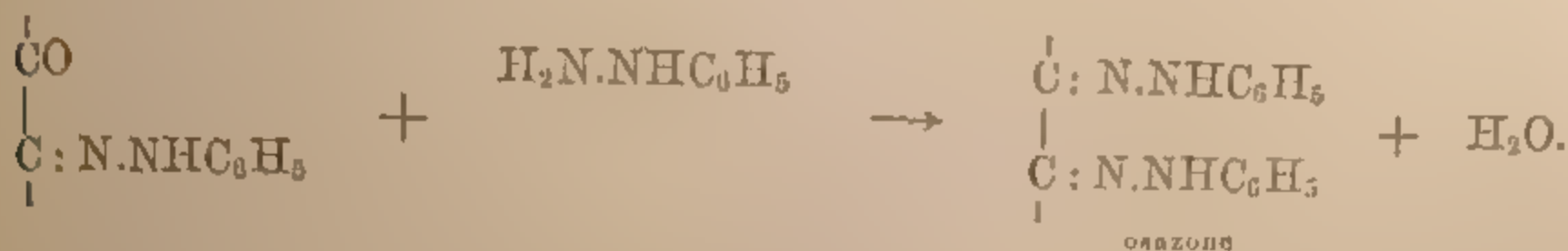
3°. Riducono a caldo la soluzione alcalina di sali di rame (liquido di Fehling).

4°. Dànno colla fenilidrazina prima l'idrazone (v. pag. 461) poi il corrispondente *osazone*. Questa reazione merita di essere un po' illustrata servendo spesso come carattere di riconoscimento dei singoli monosi.

Quando un monosio reagisce colla fenilidrazina avviene dapprima la reazione:

$$\underset{\text{(carbonile del monosio)}}{>C:O} + \underset{\text{fenilidrazina}}{H_2N.NHC_6H_5} \longrightarrow \underset{\text{fenilidrazone}}{>C:N.NHC_6H_5} + H_2O.$$

Una seconda molecola di fenilidrazina reagisce però col gruppo alcolico vicino:

$$\underset{\text{fenilidrazone}}{\begin{matrix} | \\ CH(OH) \\ | \\ C:N.NHC_6H_5 \\ | \end{matrix}} + H_2N\,NHC_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} | \\ CO \\ | \\ C:N.NHC_6H_5 \\ | \end{matrix} + \underset{\text{anilina}}{H_2NC_6H_5} + NH_3$$

Di modo che essendosi formato un nuovo carbonile, questo reagisce con una terza molecola di fenilidrazina formando l'*osazone*:

$$\begin{array}{l} | \\ CO \\ | \\ C:N.NHC_6H_5 \\ | \end{array} + H_2N.NHC_6H_5 \longrightarrow \underset{\text{osazone}}{\begin{array}{l} | \\ C:N.NHC_6H_5 \\ | \\ C:N.NHC_6H_5 \\ | \end{array}} + H_2O.$$

Essendo gli osazoni poco solubili in acqua e facilmente cristallizzabili allo stato di purezza, la determinazione del loro punto di fusione serve per identificare i singoli monosi.

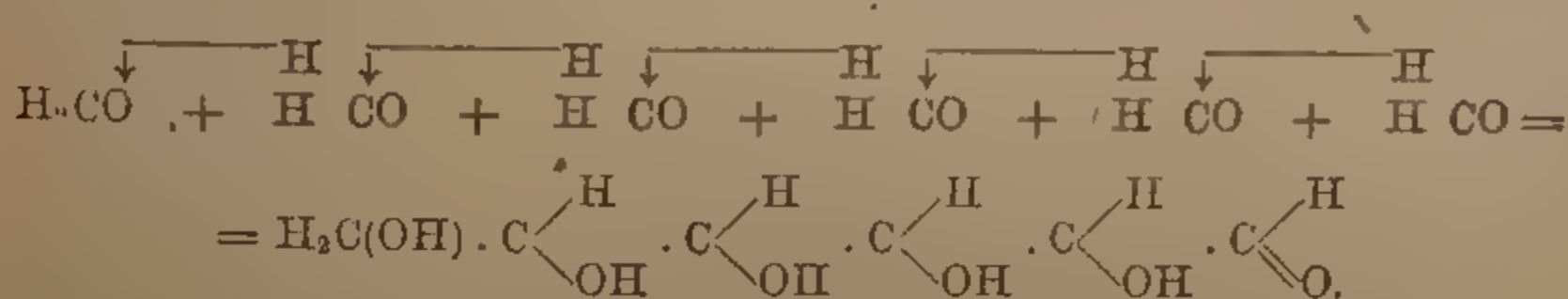
La fenilidrazina è sostituita talora con vantaggio da altre idrazine sostituite o da altre sostanze contenenti il gruppo $-NH.NH_2$. La semicarbazide [1] $NH_2CO.NH.NH_2$ dà per esempio in guisa analoga i *semicarbazoni*, anch'essi adatti per l'identificazione delle aldeidi e dei chetoni:

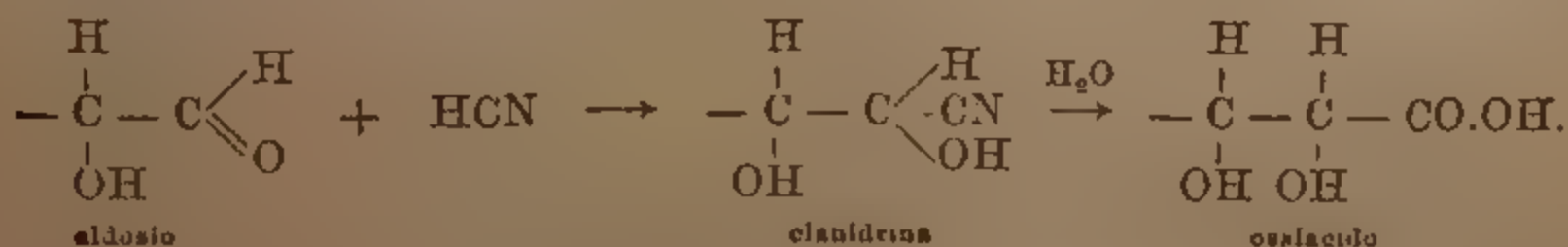
$$\underset{\text{carbonile del monosio}}{\begin{array}{c}|\\CO\\|\end{array}} + H_2N.NH.CO.NH_2 \longrightarrow \underset{\text{semicarbazone}}{\begin{array}{l}|\\C:N.NH.CO.NH_2\\|\end{array}} + H_2O.$$

La metilfenilidrazina dà origine ad osazoni solo *coi chetosi e non con gli aldosi*, e serve perciò a distinguere gli uni dagli altri.

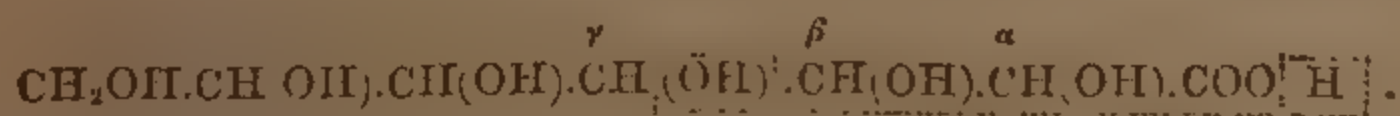
Per condensazione di sei molecole di formaldeide (in presenza di acqua di calce) si ottiene il *formoso* che è un misto di monosi della formola $C_6H_{12}O_6$:

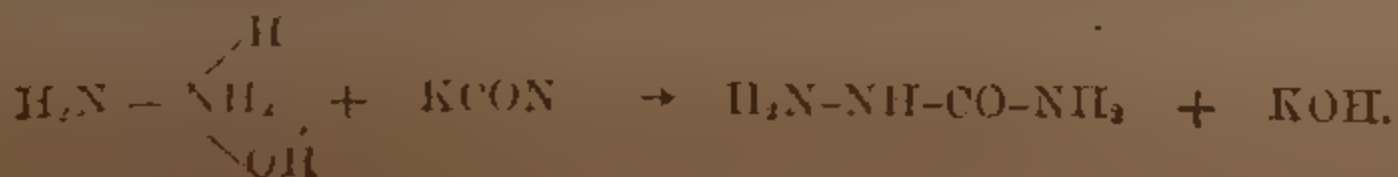
$$H.CO + H\,CO + H\,CO + H\,CO + H\,CO + H\,CO =$$

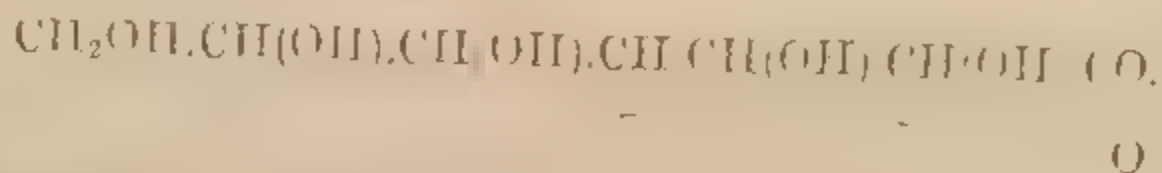
$$= H_2C(OH).C\begin{array}{l}/H\\ \backslash OH\end{array}.C\begin{array}{l}/H\\ \backslash OH\end{array}.C\begin{array}{l}/H\\ \backslash OH\end{array}.C\begin{array}{l}/H\\ \backslash OH\end{array}.C\begin{array}{l}/H\\ \backslash O.\end{array}$$

Per ottenere da un monosio un altro monosio con un atomo di carbonio di più, si prepara il prodotto di addizione con acido cianidrico (cianidrina) che per saponificazione dà l'ossiacido:

$$\underset{\text{aldosio}}{-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-C\begin{array}{l}/H\\ \backslash\backslash O\end{array}} + HCN \longrightarrow \underset{\text{cianidrina}}{-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-C\begin{array}{l}/H\\ -CN\\ \backslash OH\end{array}} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{ossiacido}}{-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CO.OH.}$$

Così da un aldoesoso si ottiene un acido monobasico con 7 atomi di carbonio:

$$CH_2OH.CH(OH).CH(OH).\overset{\gamma}{CH}(OH).\overset{\beta}{CH}(OH).\overset{\alpha}{CH}(OH).COO[H].$$

---

[1] La semicarbazide si ottiene per azione del cianato potassico sull'idrato d'idrazina $H_2N.NH_2.H_2O$ secondo lo schema:

$$H_2N-NH_2\begin{array}{l}/H\\ \backslash OH\end{array} + KCON \rightarrow H_2N-NH-CO-NH_2 + KOH.$$

Il gruppo ossidrilico in γ reagisce facilmente col gruppo carbossilico dando luogo ad un lattone (v. pag. 409):

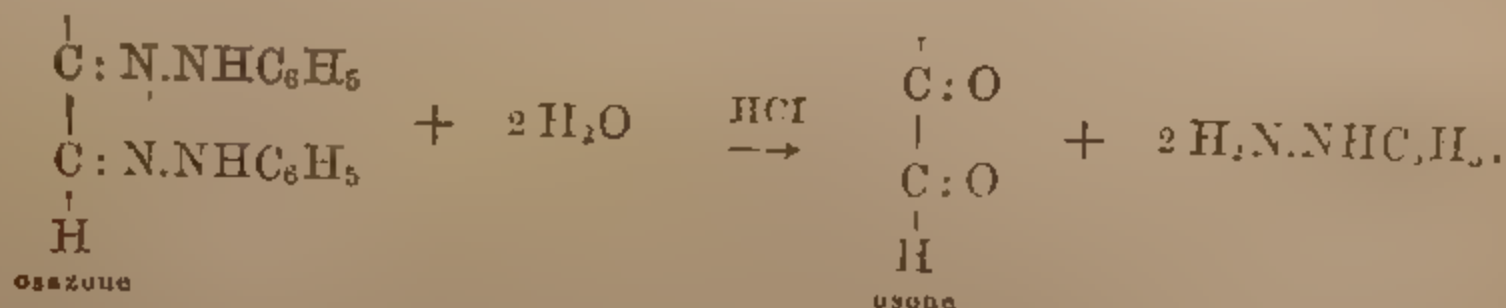
$$\begin{array}{l} CH_2OH.CH(OH).CH(OH).CH.CH(OH).CH(OH).CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O \end{array}$$

Questi lattoni in soluzione acquosa, ridotti con amalgama di sodio danno le corrispondenti aldeidi; gli *aldosi*.

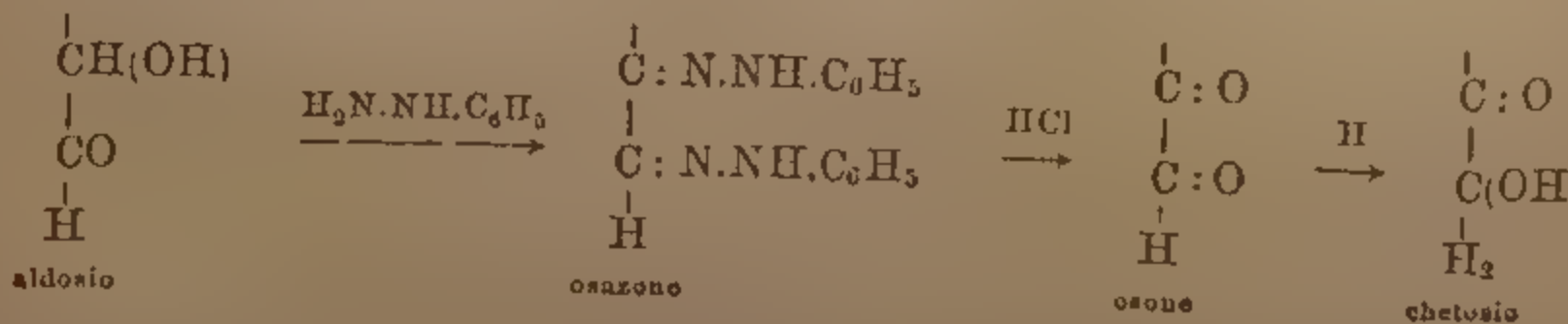
Con tale metodo si poterono ottenere dagli esosi zuccheri con 7 atomi di carbonio e successivamente con 8 e 9 atomi.

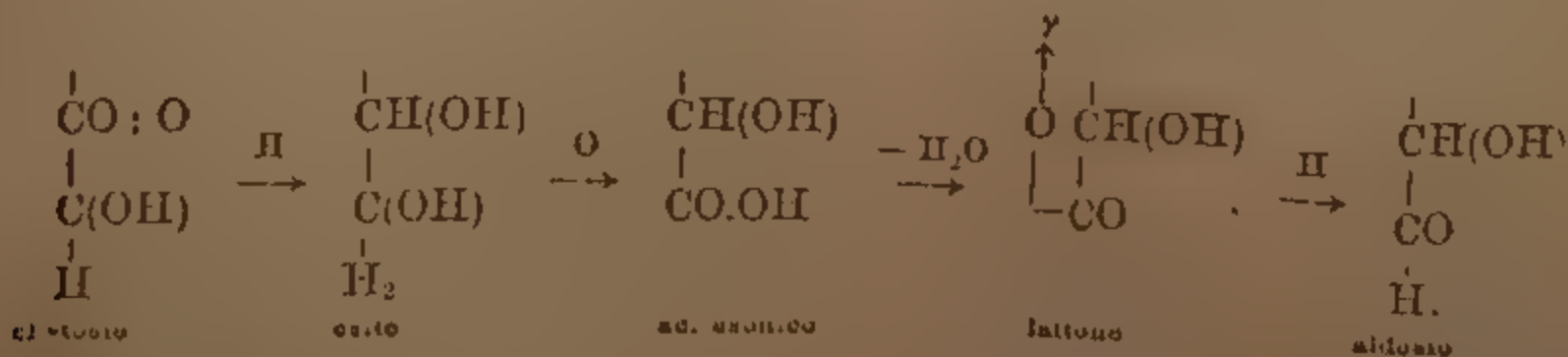
Viceversa con altro metodo (dovuto a Wohl) è possibile passare da un monosio ad un altro con un atomo di carbonio in meno. Sottoponendo il sale calcico dell'acido gluconico (ottenuto per blanda ossidazione del glucosio con acqua di bromo) all'azione dell'acqua ossigenata attivata da un sale ferrico, un atomo di carbonio si distacca allo stato di acido formico e si ottiene un pentosio (arabinosio).

Si passa così da uno zucchero con 6 C ad uno con 5 C, e siccome ciò avviene anche per altri zuccheri contenenti un numero maggiore o minore di atomi di carbonio, è questo un metodo generale di trasformazione delle sostanze zuccherine.

Riscaldando leggermente gli osazoni con acido cloridrico si ha eliminazione di due molecole di fenilidrazina e formazione di composti detti *osoni* contenenti due gruppi carbonilici:

$$\underset{\text{osazone}}{\begin{array}{c} | \\ C:N.NHC_6H_5 \\ | \\ C:N.NHC_6H_5 \\ | \\ H \end{array}} + 2H_2O \xrightarrow{HCl} \underset{\text{osone}}{\begin{array}{c} | \\ C:O \\ | \\ C:O \\ | \\ H \end{array}} + 2H_2N.NHC_6H_5.$$

Gli osoni ridotti con $Zn + CH_3.COOH$ addizionano idrogeno al C terminale e si ottiene perciò un chetosio. È questo un metodo per passare da un aldosio al corrispondente chetosio

$$\underset{\text{aldosio}}{\begin{array}{c} | \\ CH(OH) \\ | \\ CO \\ | \\ H \end{array}} \xrightarrow{H_2N.NH.C_6H_5} \underset{\text{osazone}}{\begin{array}{c} | \\ C:N.NH.C_6H_5 \\ | \\ C:N.NH.C_6H_5 \\ | \\ H \end{array}} \xrightarrow{HCl} \underset{\text{osone}}{\begin{array}{c} | \\ C:O \\ | \\ C:O \\ | \\ H \end{array}} \xrightarrow{H} \underset{\text{chetosio}}{\begin{array}{c} | \\ C:O \\ | \\ C(OH \\ | \\ H_2 \end{array}}$$

Inversamente da un chetosio può ottenersi un aldosio. Riducendo un chetoesoso si ottiene l'alcol corrispondente (esite), che mediante ossidazione può trasformarsi nell'acido esonico monobasico, questo acido elimina facilmente acqua dando origine al corrispondente lattone dal quale per riduzione si ottiene l'aldosio:

$$\underset{\text{chetosio}}{\begin{array}{c} | \\ CO:O \\ | \\ C(OH) \\ | \\ H \end{array}} \xrightarrow{H} \underset{\text{esite}}{\begin{array}{c} | \\ CH(OH) \\ | \\ C(OH) \\ | \\ H_2 \end{array}} \xrightarrow{O} \underset{\text{ac. esonico}}{\begin{array}{c} | \\ CH(OH) \\ | \\ CO.OH \end{array}} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{lattone}}{\begin{array}{l} \gamma \\ \uparrow \\ O\ CH(OH) \\ |\quad | \\ \llcorner CO \end{array}} \xrightarrow{H} \underset{\text{aldosio}}{\begin{array}{c} | \\ CH(OH) \\ | \\ CO \\ | \\ H. \end{array}}$$

68. **Descrizione di alcuni monosi.** - ***Pentosi*** $= C_5H_{10}O_5$. — Non si trovano liberi in natura ma si preparano facilmente per azione degli acidi diluiti sulle *gomme*. Così dalla *gomma arabica* (vedi oltre) si

ottiene l'***arabinosio*** cristallizzato in prismi trimetrici, di sapore dolce; di cui esistono gli *stereoisomeri d-*, *l-*, ed *r* fusibili risp. a 159°, 160° e 164°. Dalla gomma di legno si ottiene lo ***xilosio***, cristallizzato in prismi ortorombici, aghiformi fusibile a 111°. *Arabinosio* e *xilosio* sono le aldeidi corrispondenti alla *arabite* e alla *xilite*. Questi ed altri pentosi isomeri (*lixosio*, *ribosio*, ecc.) rispondono alla formola:

$$CH_2.OH.(^*CH.OH)_3.COH.$$

Altri pentosi sono invece acetoni.

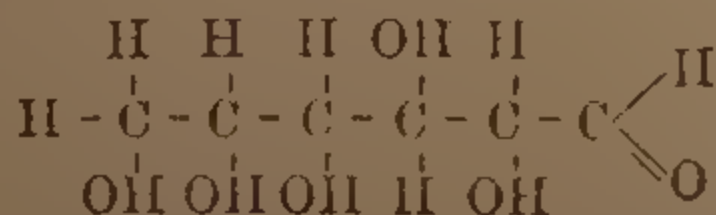
Esosi $= C_6H_{12}O_6$. - ***Destrosio*** (*d-glucosio*) — È questo il più comune e il più noto degli esosi, ossia degli zuccheri con 6 atomi di carbonio. È chiamato *destrosio* pel modo col quale agisce sulla luce polarizzata: cioè ne devia il piano a destra.

Esiste nel miele e nella maggior parte dei frutti, in specie nell'uva, e perciò è conosciuto sotto il nome di *zucchero di uva* e anche semplicemente di *glucosio*. Si prepara poi artificialmente scaldando la fecola o l'amido con acido solforico al 5 %. Operando in grande in recipienti di legno, in cui si fanno pervenire getti di vapore, l'amido si converte in glucosio quasi completamente in meno di un'ora. Si satura l'acido solforico per mezzo di calce, e il glucosio solubilissimo si depura per filtrazione e per chiarificazione con carbone animale: poi si concentra fino a sciroppo (*sciroppo di fecola*), e si fa cristallizzare. Il glucosio puro cristallizza con 1 mol. H_2O e fonde a 86°; a 110° diviene anidro e fonde nuovamente a 146°.

È sostanza di aspetto cristallino, bianca opaca, solubilissima in acqua, solubile nell'alcol. Ha sapore zuccherino poco pronunziato. Riduce i sali metallici allo stato di sali al minimo (per es. riduce i sali di rame ad ossido ramoso), talora anche addirittura allo stato metallico (come fa di quelli dell'argento o del mercurio). Di questa proprietà si trae profitto nell'analisi, per la ricerca e per la determinazione quantitativa del glucosio. Dà tutte le altre reazioni delle aldeidi.

Nella molecola del glucosio sono poi contenuti 5 ossidrili sostituibili da 5 gruppi monovalenti (acetile, cloro, ecc.): quindi la formola empirica $= C_6H_{12}O_6$ può essere trasformata nell'altra $= C_6H_7O.(OH)_5$.

Si può considerare anche come una prima aldeide della sorbite e rappresentarla così: $C_4H_4(OH)_4 <\begin{matrix} COH \\ CH_2.OH \end{matrix}$. Infatti coll' idrogeno nascente fornisce *sorbite*, isomero della mannite. La costituzione molecolare del destrosio è stata ormai determinata con sicurezza; ed è espressa dalla formola:

$$\begin{array}{ccccccccccccc} & & H & & H & & H & & OH & & H & & \diagup H \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & \diagdown\!\!\diagdown O \\ & & OH & & OH & & OH & & H & & OH & & \end{array}$$

che serve a spiegare le sue proprietà chimiche, nonchè la possibile esistenza dei suoi isomeri fisici che diversificano solo per la posizione relativa dei gruppi OH ed H. (Vedi specchio a pag. 494 e 495).

Diversi sono gli isomeri del destrosio: essi scaldati a 170° perdono acqua e diventano *glucosane* = $C_6H_{10}O_5$.

Levulosio. — È conosciuto anche sotto il nome di *zucchero di frutta o d-fruttosio*; gli si dà il nome di levulosio, per le proprietà ottiche sue opposte a quelle del destrosio, poichè è levogiro. Esiste in natura misto quasi sempre al destrosio, dal quale si può separare completamente soltanto per via di una lunga serie di operazioni.

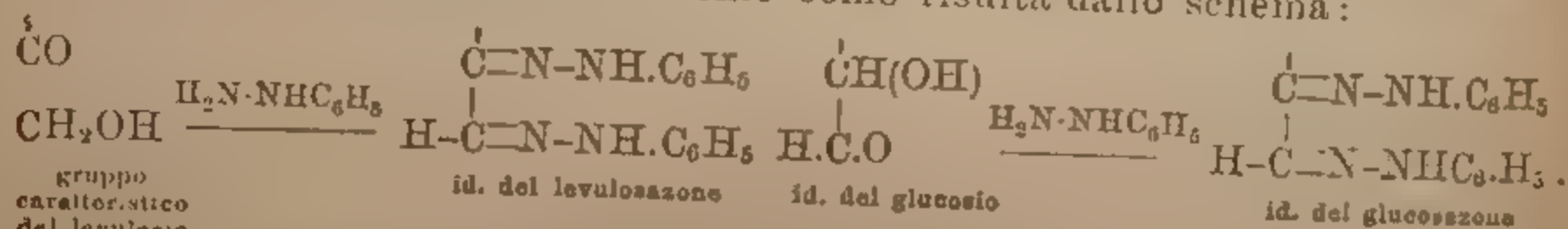
È un liquido sciropposo difficilmente cristallizzabile, solubilissimo nell'acqua, e dotato di proprietà riduttive molto energiche. Dalle soluzioni in alcol assoluto se ne possono ottenere cristalli fusibili a 95°.

Chimicamente esso è un *acetone* (o *chetone*) derivato dall'esano e come il glucosio contiene cinque ossidrili, gli spetta perciò la formola:

$$CH_2\text{-}OH[CH.OH]_3\text{-}CO\text{-}CH_2.OH.$$

Infatti per riduzione fornisce *d-* mannite e *d-* sorbite e con eccesso di fenilidrazina dà lo stesso *osazone* del glucosio il che dimostra che il gruppo CO deve trovarsi al 2° atomo di carbonio come risulta dallo schema:

$$\begin{matrix} \overset{|}{C}O \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow{H_2N\cdot NHC_6H_5} \begin{matrix} \overset{|}{C}{=}N\text{-}NH.C_6H_5 \\ | \\ H\text{-}C{=}N\text{-}NH.C_6H_5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} \overset{|}{C}H(OH) \\ | \\ H.C.O \end{matrix} \xrightarrow{H_2N\cdot NHC_6H_5} \begin{matrix} \overset{|}{C}{=}N\text{-}NH.C_6H_5 \\ | \\ H\text{-}C{=}N\text{-}NHC_6.H_5 \end{matrix}.$$

gruppo caratteristico del levulosio — id. del levulosazone — id. del glucosio — id. del glucosazone

Allo stesso gruppo degli esosi appartengono altri isomeri, quali il *d-* ed *l- mannosio* (estratto dalla manna), il *d-* ed *l- galattosio* (dallo zucchero di latte) che è un'aldeide della *dulcite*, ed altri meno comuni (*gulosio*, *talosio*, ecc.) che sono aldoesosi, ed il *sorbosio* e l'*acrosio* che sono chetoesosi. L'*inosite* (materia dolce del liquido muscolare), sebbene isomero dei glucosi, appartiene ai composti aromatici.

Nello specchio seguente sono indicate le formole di struttura degli aldoesosi in rapporto a quella delle corrispondenti esiti e dei rispettivi acidi saccarici, che contengono due gruppi CO.OH al posto dei due gruppi CH_2.OH. Queste formole sono la proiezione delle corrispondenti costruite nello spazio (v. pag. 482 e 483)

1.
CH_2OH
H-C-OH
H-C-OH
HO-C-H
HO-C-H
CH_2OH
l- Mannite
(ed ac. *l-* mannosaccarico)

2.
CH_2OH
HO-C-H
HO-C-H
H-C-OH
H-C-OH
CH_2OH
d- Mannite
(ac. *d-* mannosaccarico)

3.
CH_2OH
HO-C-H
H-C-OH
HO-C-H
H-C-OH
CH_2OH
l- Idite
(ac. *l-* idosaccarico)

4.
CH_2OH
H-C-OH
HO-C-H
H-C-OH
HO-C-H
CH_2OH
d- Idite
(ac. *d-* idosaccarico)

1[1])
CHO
H-C-OH
H-C-OH
HO-C-H
HO-C-H
CH_2OH
l- Mannosio
(ac. *l-* mannonico)

2[1])
CHO
HO-C-H
HO-C-H
H-C-OH
H-C-OH
CH_2OH
d- Mannosio
(ac. *d-* mannonico)

3[1])
CHO
HO-C-H
H-C-OH
HO-C-H
H-C-OH
CH_2OH
l- Idosio
(ac. *l-* idonico)

4[1])
CHO
H-C-OH
HO-C-H
H-C-OH
HO-C-H
CH_2OH
d- Idosio
(ac. *d-* idonico)

5) CH_2OH
HO–C–H
H–C–OH
HO–C–H
HO–C–H
CH_2OH
l- Sorbite
(ac. *l-* Saccarico)

5[1]) CHO
HO–C–H
H–C–OH
HO–C–H
HO–C–H
CH_2OH
l- Glucosio
(ac. *l-* gluconico)

6[1]) CHO
H–C–OH
H–C–OH
HO–C–H
H–C–OH
CH_2OH
l- G[illegible]
(ac. *l-* gulonico)

6) CH_2OH
H–C–OH
HO–C–H
H–C–OH
H–C–OH
CH_2OH
d- Sorbite
(ac. *d-* sorbonico)

7[1]) CHO
H–C–OH
HO–C–H
H–C–OH
H–C–OH
CH_2OH
d- Glucosio
(ac. *d-* gluconico)

8[1]) CHO
HO–C–H
HO–C–H
H–C–OH
HO–C–H
CH_2OH
d- Gulosio
(ac. *d-* gulonico)

7) CH_2OH
H–C–OH
HO–C–H
HO–C–H
H–C–OH
CH_2OH
Dulcite
(acido mucico)

9[1]) CHO
H–C–OH
HO–C–H
HO–C–H
H–C–OH
CH_2OH
d- Galattosio
(ac. *d-* galattonico)

10[1]) CHO
HO–C–H
H–C–OH
H–C–OH
HO–C–H
CH_2OH
l- Galattosio
(ac. *l-* galattonico)

8) CH_2OH
H–C–OH
H–C–OH
H–C–OH
H–C–OH
CH_2OH
(Allite)
(ac. allomucico)

11[1]) CHO
H–C–OH
H–C–OH
H–C–OH
H–C–OH
CH_2CH
(ignoto)

12[1]) CHO
HO–C–H
HO–C–H
HO–C–H
HO–C–H
CH_2OH
(ignoto)

9) CH_2OH
H–C–OH
H–C–OH
H–C–OH
HO–C–H
CH_2CH
l- Talite (ac. *l-* talomucico)

13[1]) CHO
H–C–OH
H–C–OH
H–C–OH
HO–C–H
CH_2OH
(*l-* Talosio)

14[1]) CHO
H–C–OH
HO–C–H
HO–C–H
HO–C–H
CH_2OH
(incerto)

10) CH_2OH
OH–C–H
OH–C–H
OH–C–H
H–C–OH
CH_2OH
d- Talite
(ac. *d-* talomucico)

15[1]) CHO
HO–C–H
HO–C–H
HO–C–H
H–C–OH
CH_2OH
d- Talosio
(ac. *d-* talonico)

16[1]) CHO
HO–C–H
H–C–OH
H–C–OH
H–C–OH
CH_2OH
(incerto)

69. **Glucosidi.** — Nelle piante, insieme a tante altre sostanze, si trovano alcune materie che, quando si scompongono fissano acqua e producono fra gli altri composti il glucosio, e perciò si chiamano *glucosidi*. Sono da ritenersi quali eteri del glucosio, come i grassi o *gliceridi* sono eteri della glicerina.

Per studiare il modo con cui essi si comportano procederemo per via di esempi, e ne esamineremo due dei più noti: l'*amigdalina* e la *silicina*.

Amigdalina $= C_{20}H_{27}NO_{11}$. — L'amigdalina è contenuta nelle mandorle amare e si estrae da queste per mezzo dell'alcol. Cristallizza con 3 molecole di H_2O ed è solubilissima in acqua. Cogli acidi diluiti e per l'azione dei fermenti si sdoppia in acido cianidrico, aldeide benzoica e glucosio:

$$\underset{\text{amigdalina}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{glucosio}}{2\,C_6H_{12}O_6} + HCN + \underset{\text{aldeide benzoica}}{C_6H_5.COH}.$$

Tale sdoppiamento avviene specialmente per opera del fermento naturale che contengono le mandorle amare, detto *sinaptasi* o *emulsina* di cui parleremo nell'ultimo capitolo.

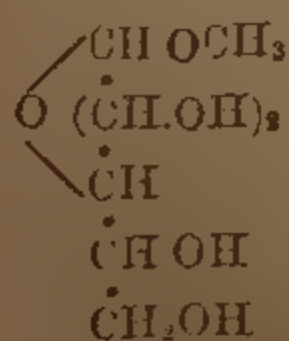
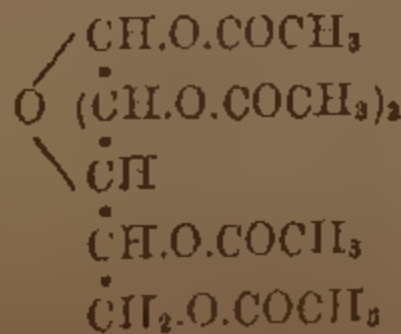
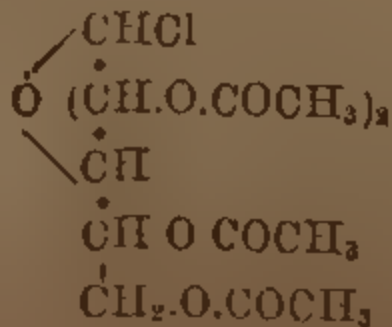
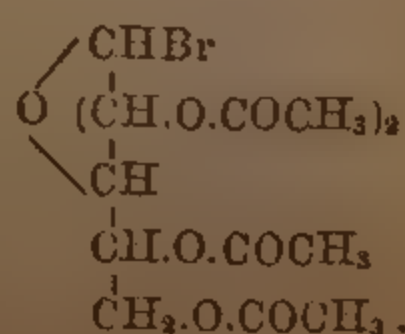
Salicina $= C_{13}H_{18}O_7$. — È contenuta nella scorza dei salici e dei pioppi. Si scioglie nell'acqua e nell'alcol; è sinistrorsa e si scompone facilmente anche essa, nelle condizioni stesse dell'amigdalina, in glucosio e *saligenina*.

$$\underset{\text{salicina}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{saligenina}}{C_7H_8O_2} + C_6H_{12}O_6.$$

La saligenina è composto cristallizzato, che studieremo a suo luogo (vedi *composti salicilici*).

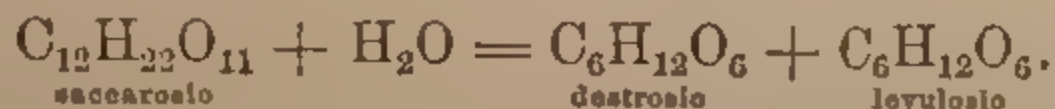
Anche la salicina è da ritenersi quindi come etere del glucosio.

I glucosidi in natura sono molto numerosi; e per non rammentare che i principalissimi, citeremo l'*esculina* ($C_{15}H_{16}O_9$) dell'*Ippocastano*, la *florizina* ($C_{21}H_{24}O_{10}$) della corteccia di molte *Rosacee*, l'*arbutina* ($C_{22}H_{16}O_7$) dell'*Uva orsina*, la *digitalina* della *Digitalis purpurea*, e via dicendo.

Sinteticamente sono stati ottenuti molti eteri del glucosio: il più semplice, *metilglucoside* $= C_6H_{11}O_6.CH_3$ esiste in due forme stereoisomere α e β di cui la prima è destrosa, la seconda sinistrosa. Si formano insieme per azione di acido cloridrico e alcol metilico sul glucosio. Analogamente gli ossidrili alcolici possono essere sostituiti dal radicale dell'acido acetico ed in parte anche dagli alogeni. Ecco le formole di struttura di alcuni eteri del glucosio ottenuti per sintesi:

$/CH\,OCH_3$	$/CH.O.COCH_3$	$/CHCl$	$/CHBr$
$O\ (CH.OH)_2$	$O\ (CH.O.COCH_3)_2$	$O\ (CH.O.COCH_3)_2$	$O\ (CH.O.COCH_3)_2$
$\backslash CH$	$\backslash CH$	$\backslash CH$	$\backslash CH$
$CH\,OH$	$CH.O.COCH_3$	$CH\,O\,COCH_3$	$CH.O.COCH_3$
CH_2OH	$CH_2.O.COCH_3$	$CH_2.O.COCH_3$	$CH_2.O.COCH_3$.
α e β-metilglucoside	pentacetilglucosio	acetocloro- e acetobromo-glucosio	

70. Disaccaridi o biosi $= C_{12}H_{22}O_{11}$. - ***Saccarosio o zucchero di canna.*** — Si trova nella canna da zucchero, nelle barbabietole ed in molti altri vegetali. È sostanza conosciuta da due secoli a questa parte, ma divenuta di uso comunissimo nel secolo nostro.

Il saccarosio puro non ha colore nè odore; cristallizza in prismi monoclini, ha il peso specifico di 1,6. Si scioglie molto facilmente nell'acqua e la soluzione molto concentrata dicesi *sciroppo*. Si scioglie poco nell'alcol e punto nell'etere. Scaldato a 160° fonde, e per raffreddamento prende aspetto di massa vetrosa giallastra. Riscaldando ancora di più diventa giallo-bruno, ed assume odore aromatico speciale (caramello). La soluzione del saccarosio è destrogira. Trattato cogli acidi si scompone in destrosio e levulosio, e ci si accorge di tale mutamento, o (come si dice) *inversione*, perchè dopo aver bollito cogli acidi la soluzione riduce i sali metallici, mentre lo zucchero di canna non invertito e puro non ha questa proprietà.

La reazione che avviene è la seguente:

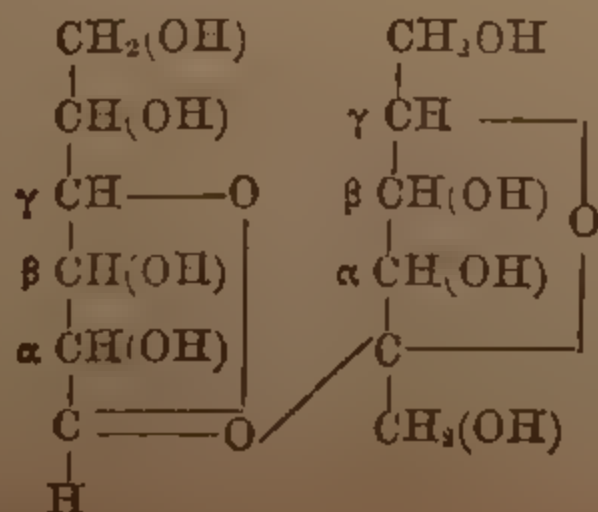
$$\underset{\text{saccarosio}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{destrosio}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{levulosio}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Per queste ragioni i saccarosi sono designati col mome di *disaccaridi.*

Gli acidi concentrati alterano profondamente la composizione del saccarosio. Il lievito di birra si comporta dapprima come gli acidi diluiti, convertendolo cioè in un miscuglio di destrosio e levulosio, e poi gli fa subire la fermentazione alcolica.

Il saccarosio è da considerarsi come un'anidride che deriva da due molecole, una di glucosio e l'altra di levulosio, per eliminazione di una molecola di acqua. La sua formola di costituzione è determinata dai seguenti fatti: 1° che il saccarosio contiene 8 gruppi ossidrilici; 2° che in esso e nei suoi isomeri, i residui di due molecole di glucosio sono riuniti da un atomo di ossigeno, come negli eteri semplici sono collegati i due radicali alcolici:

$$(OH)_4OH_7C_6{-}O{-}C_6H_7O(OH)_4.$$

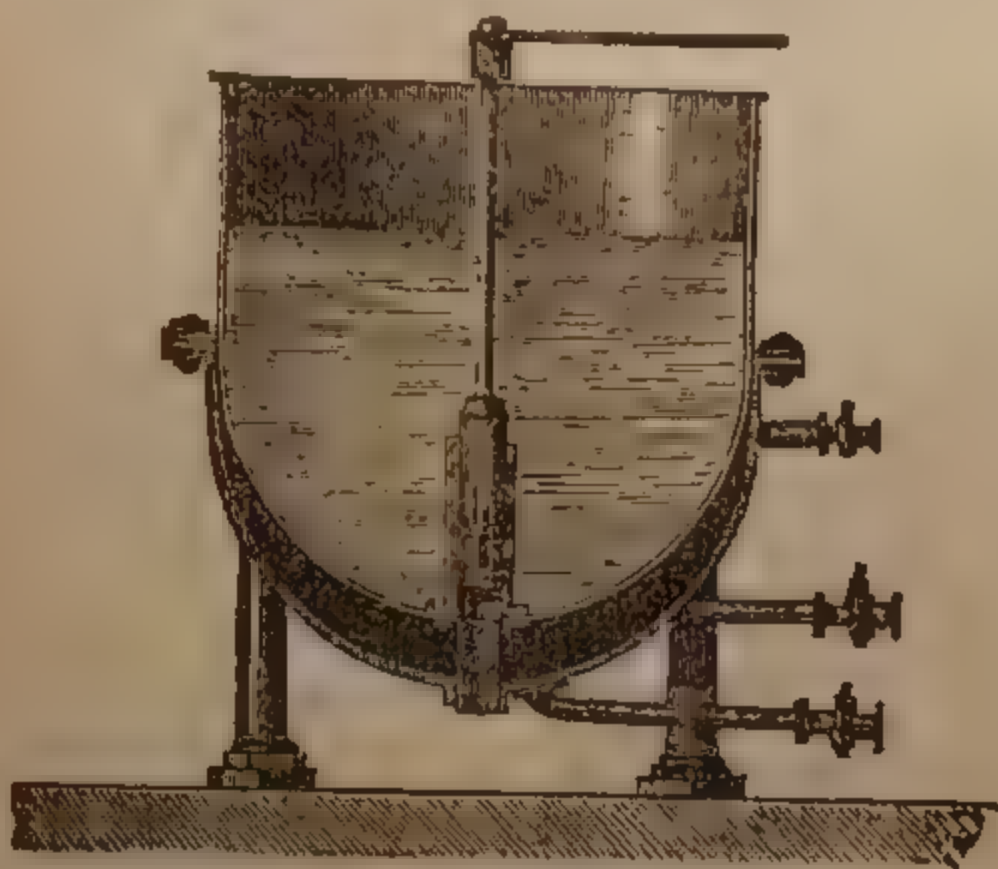
Essendosi poi potuto accertare che i due resti dei monosi formanti la molecola del saccarosio sono uniti mediante un *legame dicarbonilico*, e che tali legami si formano sempre facilmente cogli atomi in posizione γ (vedi *lattoni*), Fischer gli ha attribuito la formola generalmente accettata:

```
  CH2(OH)         CH2OH
   |               |
  CH(OH)        γ CH  ------
   |               |        |
γ CH-----O      β CH(OH)    O
   |     |         |        |
β CH(OH) |      α CH(OH)    |
   |     |         |        |
α CH(OH) |       /C---------
   |     |      /  |
   C ====O-----/   CH2(OH)
   |
   H
```

Il saccarosio si combina con gli ossidi alcalini ed alcalino-terrosi formando *saccarati*, fra cui sono specialmente conosciuti quello di calcio $= C_{12}H_{22}O_{11}.CaO.2H_2O$ solubile, ed un altro composto con 3 molecole di CaO, insolubile.

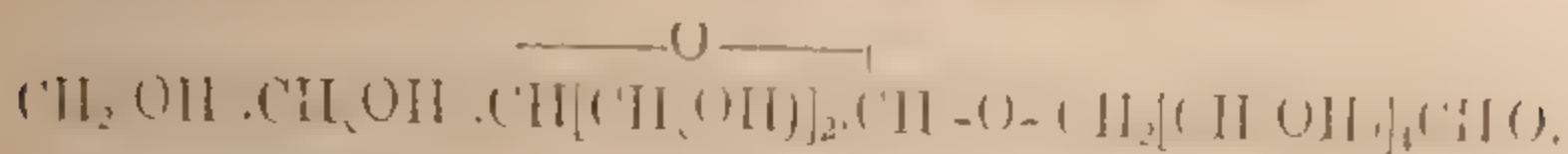
Si estrae in grande appunto dalle canne da zucchero e dalle barbabietole. Il succo estratto per pressione dalle canne, o il liquido ottenuto per *diffusione* dalle barbabietole tagliuzzate ed esaurite con acqua in appositi apparecchi *(batterie di diffusione)*, si tratta con calce, che ne satura gli acidi e ne precipita le sostanze mucillaginose e albuminoidi. Si toglie l'eccesso di calce con CO_2; poi si chiarifica filtrandolo attraverso carbone animale si concentra per via di evaporazione in caldaie a doppio fondo, nelle quali col vuoto può accelerarsi la concentrazione *(boules)* facendo poi cristallizzare lo sciroppo in grandi tamburi girevoli.

Lo sciroppo denso a 36° B.é cristallizza in masse di color bruno dalle quali si lascia sgocciolare l'acqua madre o *melazza*. Lo zucchero greggio si raffina sciogliendolo in acqua e chiarificando nuovamente lo sciroppo con sangue di bove e con nero animale. Poi si concentra nuovamente in caldaie più o meno simili a quelle della figura 199 e si fa cristallizzare in forme coniche, a cui si imprime meccanicamente un moto rotatorio, acciocchè per forza centrifuga venga espulsa la soluzione che rimane fra i cristalli.

Fig. 199.

Industria dello zucchero in Italia. — Questa industria è assai recente in Italia. Fino al 1895-96 non vi erano che tre sole fabbriche di zucchero di barbabietola, che da molti anni trascinavano una vita poco florida. Però dal 1886-88 in cui la produzione era stata solo 1850 q.li questa si era elevata nel 1895-96 a 26.484 q.li Da questo anno cominciò ad accentuarsi un notevole progresso, tanto che in pochi anni le fabbriche da zucchero, accresciute di numero e di potenzialità, furono in grado di sopperire al consumo interno (oltre un milione di quintali) e perfino di superarlo. Attualmente lavorano in Italia 37 fabbriche di zucchero di barbabietola e 5 raffinerie, che rappresentano un capitale complessivo di più di 100 milioni e un movimento commerciale e finanziario di oltre 500. Esse hanno fornito all'erario nell'esercizio 1909-10 un'entrata di quasi 100 milioni; sulla base di l. 70,15 per ogni quintale di zucchero prodotto. Al principio della guerra la produzione aveva raggiunto i 2 milioni di quintali ed esisteva nei depositi delle fabbriche di zucchero e delle raffinerie uno *stok* di oltre 1.600.000 q.li di zucchero; la diminuita coltivazione della barbabietola e la poca economia dei primi anni hanno portato una grande scarsità di questo importante alimento di cui si producono attualmente circa 1 200.000 q.li all'anno. La raffinazione è ora vietata per economia di combustibile.

Lattosio. — Questo composto conosciuto sotto il nome di *zucchero di latte*, è un *disaccaride* che si estrae dal siero del latte degli animali. Facilmente cristallizza in prismi rombici, è meno solubile dello zucchero di canna, e meno dolce: è dotato di proprietà riduttive. con gli acidi diluiti si converte in galattosio e glucosio. Questi fatti dimostrano che due molecole dei monosi che lo formano, si uniscono lasciando inalterato un gruppo aldeico.

La sua formola si può perciò rappresentare così:

$$\overbrace{CH_2OH.CHOH.CH[CHOH]_2.CH}^{O}-O-CH_2[CHOH]_4CHO.$$

Il ***maltosio*** $(C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O)$ che si produce nella idratazione dell'amido per opera della diastasi, e che per azione degli acidi si scinde in due molecole di glucosio, forma una sostanza bianca cristallina, che ha un elevato potere rotatorio destrogiro.

Sono saccarosi isomeri $(C_{12}H_{22}O_{11})$, il ***micosio*** o ***trealosio*** dei funghi e della segala cornuta, il ***cellosio*** ottenuto dalla cellulosa, il ***sinantrosio*** dei tuberi delle *Sinantere*, l'***agavosio***, dell'*Agave americana* ed il ***lupeosio*** del seme del lupino, ed altri meno noti.

Diconsi ***triosi*** altri zuccheri più complessi derivanti dalla riunione di tre molecole di monosi. Il più importante di esso è il ***raffinosio*** $C_{18}H_{32}O_{16}.5\,H_2O$, che risulta dalla condensazione di una molecola di *d*-fruttosio, con una di *melibiosio*; questo è un disaccaride che a sua volta scinde in una molecola di *d*-glucosio ed una di galattosio. Trovasi in grande quantità nella *manna* d'*Eucalyptus* di Australia ed in quantità minore nelle melasse dello zucchero; cristallizza in prismi appuntiti con $5\,H_2O$. Ha potere rotatorio destrogiro molto elevato.

71. Polisaccaridi. — Si dicono polisaccaridi alcune sostanze con struttura chimica non perfettamente conosciuta, alle quali si assegna la formola bruta $(C_6H_{10}O_5)_n$ ignorandosi finora la loro grandezza molecolare. Si dicono polisaccaridi, perchè per l'azione degli acidi diluiti e del calore si scindono in due o più monosi; onde apparisce che derivano dalla combinazione di più zuccheri semplici (monosi), con eliminazione di acqua.

Amido. — L'amido è una sostanza contenuta in quantità maggiore o minore in quasi tutte le cellule delle piante; ma predomina più che altrove nei semi e nei tuberi.

Fig. 200.

Si estrae comunemente dai cereali e dalle patate; a questo ultimo si riserba il nome di *fecola*. Si opera la lavatura della farina agitandola sotto l'acqua, che trascina in sospensione l'amido e poi lo lascia depositare lentamente. Altrimenti si fa subire al grano tritato o alla farina grossolana una specie di fermentazione, durante la quale la parte del granello più alterabile viene scomposta, mentre l'amido permane inalterato. Con tale procedimento si distrugge in parte almeno, il *glutine*, materia azotata propria della farina di cereali, che può sempre utilmente applicarsi; perciò è preferibile il primo metodo.

L'amido ha forma di granuli foggiati variamente secondo le piante da cui deriva, e grandezza molto differente fra 2 e 180 micromillimetri. La struttura dei granuli è stratificata. La figura 200 mostra

appunto dei granuli di amido di patata contenuti entro le cellule (A) e a più forte ingrandimento (B), fuori di quelle.

Nell'acqua l'amido poco o punto si scioglie; si gonfia con acqua bollente e costituisce un liquido colloide denso, detto *salda d'amido.*

Con un eccesso di acqua, o meglio per l'azione della saliva, o di soluzione diluitissima di HCl, si discioglie parzialmente, e la parte disciolta, che si depone aggiungendo alcol, viene chiamata ***granulosa***, mentre la insolubile si denomina *amidocellulosa*, ma non è che un insieme di sostanze diverse. Nè l'alcol nè l'etere sciolgono l'amido: esso è otticamente *destrorso.* Non dà affatto le reazioni dei monosi.

L'amido e la sua salda si colorano in azzurro intenso collo iodio, e questa colorazione viene di frequente utilizzata nell'analisi chimica. Il colore però svanisce a caldo e ricompare per raffreddamento, poichè è dovuto a soluzione solida dell'iodio nell'amido.

La grandezza molecolare dell'amido puro (o meglio della *granulosa*) non è conosciuta, non essendo esso volatile, nè cristallizzabile, perciò gli si dà la forma generica $(C_6H_{10}O_5)_n$ quale si deduce dalla composizione centesimale.

Il ***glicogeno*** è sostanza molto somigliante all'amido e si trova specialmente nel fegato degli animali, a differenza degli altri poliosi, che sono di origine vegetale. È bianco, amorfo, forma coll'acqua un liquido opalescente, che cogli acidi dà origine a *d*-glucosio, e coi fermenti a maltosio. Con l'iodio si colora in rosso violaceo.

Sono apparentemente sostanze analoghe all'amido, l'*inulina*, che trovasi nelle radici di molte composite, si colora in giallo con iodio e bollita con acqua dà *d*-fruttosio; la *lichenina*, dal lichene islandico, che si colora con iodio in bleu sporco e con gli acidi dà *d*-glucosio, il *paramilo*, che trovasi in alcuni infusorî, e non si colora con iodio, e la *carubina* dal carrubo, che con gli acidi forma *d*-mannosio.

Destrina. — L'amido riscaldato a 160°, si trasforma in un composto isomero, che dicesi *destrina.*

Tale trasformazione avviene più completa e più pronta per opera degli acidi diluiti e dei fermenti. Con gli acidi, secondo il modo col quale avviene la reazione, si producono diverse sostanze ancora non perfettamente conosciute, dette *amilodestrina*, *eritrodestrina*, *acrodestrina* dalle colorazioni che dànno coll'iodio.

L'amilodestrina si colorisce in azzurro; l'eritrodestrina in rosso-violetto; l'acrodestrina non dà colorazione.

La destrina, gomma di amido, o lejocoma, è polverulenta, amorfa, bianco-giallastra, e solubile nell'acqua; la sua soluzione ha proprietà glutinanti come la gomma. Nell'alcol non si scioglie. La soluzione di iodio la colora in rosso vinoso (eritrodestrina). Può reagire colla fenilidrazina e presenta anche le altre reazioni degli zuccheri.

Per azione progressiva degli acidi e della *diastasi* (fermento speciale che trovasi nei semi in germogliazione) il potere rotatorio dell'amido va gradatamente diminuendo; mentre si formano successivamente i seguenti composti, non tutti ancora bene identificati come specie chimiche: amilodestrina, eritrodestrina, acrodestrina, maltode-

strina e maltosio; i quali rappresentano successivi stati di idratazione dell'amido.

L'azione prolungata degli acidi diluiti e dei fermenti sulla destrina, la converte in ultimo in glucosio, con assorbimento di una molecola di acqua per ogni gruppo ($C_6H_{10}O_5$), giusta l'equazione:

$$(C_6H_{10}O_5)n + nH_2O = nC_6H_{12}O_6.$$

Cellulosa. — Questa sostanza deve il suo nome all'essere la materia principale che costituisce la parete delle cellule dei vegetali.

Esiste in natura in forma di *fibre* e aspetti diversissimi, che variano dal cotone, alla canapa, al legno, ecc.

Si prepara trattando la carta da filtri o il legno, o le fibre tessili successivamente con molti solventi; cioè prima con acqua, alcol, etere, e poi con alcali e con acidi molto diluiti, indi nuovamente con acqua ed alcol. Industrialmente impiegansi per la purificazione della cellulosa specialmente i bisolfiti alcalini. Il residuo di questi trattamenti è la cellulosa quasi pura, che non contiene allora se non piccolissime quantità di silice e di altre sostanze (materie minerali e sostanze azotate).

La cellulosa è bianca, amorfa, solubile nella soluzione di idrossido di rame ammoniacale preparato di recente (liquido di Schweitzer), da cui per aggiunta di acidi riprecipita con aspetto gelatinoso (*idrocellulosa*). La sua grandezza molecolare è sconosciuta, quindi si rappresenta colla formola $(C_6H_{10}O_5)_n$).

Industria della carta. — La materia prima impiegata in passato per fabbricare la carta era costituita esclusivamente dagli stracci di origine vegetale. Questi dopo essere stati ben lavati e decolorati, venivano ridotti ad una poltiglia liquida stemperando nell'acqua *le fibre*, che costituivano i tessuti originari. Immergendo in tale poltiglia un telaietto rettangolare col fondo formato da una rete metallica, le fibre, che restano dopo scolata l'acqua, hanno fra loro una certa aderenza e premendo contro ad una flanella o feltro, vi aderiscono in modo da staccarsi dalla tela metallica e dànno luogo, dopo asciugamento, ad un foglio di carta. La carta deve poi ricevere uno speciale *appretto* (per lo più formato da *sapone di resina*) se non si vuole che resti porosa ed assorbente. A questa fabbricazione detta *a mano* che rimane solo in uso per carte specialissime (carta bollata e carte valori), si andò gradatamente sostituendo la fabbricazione continua *a macchina*, con cui da cilindri di tela metallica rotanti, che filtrano la poltiglia fibrosa ricavata dai cenci raccogliendone le fibre in strato assai sottile, si ottengono rotoli di carta di lunghezza indefinita.

Per il meraviglioso sviluppo di questa industria, la materia prima si rendeva ogni giorno più scarsa, ed oggi alla pasta ottenuta dagli stracci si sostituisce o si aggiunge in gran parte la *cellulosa* ottenuta con processi chimici e meccanici dal legno, dallo *sparto* e dalla paglia; però per la preparazione di questa sostanza l'Italia è quasi completamente rimasta tributaria dell'estero, e così mentre nel 1896 si importarono circa 18 mila quintali di cellulosa di legno per le nostre cartiere, l'importazione è andata crescendo nel 1905 in cui ne furono importati circa *350 mila quintali* che salirono nel 1913 a q.li 262717 per un valore di quasi 25 milioni di lire! E ciò si comprende quando si pensi che l'Italia produceva circa **3 milioni di quintali** di carta all'anno, nelle duecento cartiere che possiede. Di questa produzione una parte notevole era destinata alla esportazione, circa 130 mila quintali; mentre l'importazione di carta dall'estero era solo la metà. Negli ultimi anni la produzione di carta in Italia è forzatamente diminuita per mancanza di materie prime!

Dagli acidi minerali energici e dalle soluzioni alcaline concentrate, la cellulosa viene alterata. Così l'acido solforico la rigonfia e la converte in una specie di colla, da cui un eccesso di acqua precipita l'*amiloide* o meglio l'*idrocellulosa* $(C_6H_{10}O_5)_2 . H_2O$, sostanza affine all'amido e che si colorisce di azzurro collo iodio. Se il contatto dell'acido solforico dura poco tempo, e la cellulosa (carta senza colla) si lava presto con acqua pura, si trova trasformata in una sostanza somigliante nelle sue proprietà alla pergamena animale, conosciutissima sotto il nome di *pergamena vegetale* o *artificiale*, ed ora assai comunemente adoperata in luogo della *cartapecora*. Una idratazione analoga (*idrocellulosa*) si ottiene anche per azione di soluzioni alcaline concentrate e fredde e se ne trae profitto nella *mercerizzazione* del cotone.

Con acido solforico concentrato ed anidride acetica la cellulosa fornisce il derivato ottoacetilico di un disaccaride speciale detto *cellosio* (pag. 499). L'acido nitrico in eccesso (meglio se misto ad H_2SO_4 concentrato) reagisce con la cellulosa formando esanitrato, detto ***pirossilina***, ***pirossilo*** o ***cotone fulminante***:

$$(C_6H_{10}O_5)_2 + 6\,HNO_3 = C_{12}H_{14}O_4(O.NO_2)_6 + 6\,H_2O.$$

Apparentemente il cotone non parrebbe in nulla modificato; però sono mutate le sue proprietà. È ruvido, molto infiammabile, brucia senza lasciare residuo, svolgendo una massa enorme di gas; motivo per cui ha proprietà esplosive 5 volte maggiori della polvere pirica ordinaria.

Si prepara il pirossilo immergendo per pochi minuti il cotone cardato in un miscuglio di 1 parte di acido nitrico (*dens.* = 1,5) e 3 parti di acido solforico, poi lavandolo e facendolo asciugare. L'acido solforico si aggiunge per sottrarre l'acqua che si forma nella reazione, la quale diminuirebbe l'energia dell'acido nitrico. È insolubile nell'acqua, nell'alcol e nell'etere.

Con altre proporzioni si formano il di-, tetra- ed il pentanitrato di cellulosa. Con 20 parti di salnitro e 30 di acido solforico concentrato si ottiene un prodotto detto *eterossilina* o *cotone collodio*, che è solubile nell'alcol etereo, mentre il fulmicotone vi è insolubile. Una tale soluzione eterea si chiama *collodione*, e per evaporazione abbandona l'eterossilina in forma di pellicola sottile impermeabile ovvero di filo a seconda del modo di operare. L'eterossilina non è che un misto di tetra- e pentanitrato di cellulosa. Questi nomi dei nitrati sono sempre riferiti alla formola doppia $(C_6H_{10}O_5)_2$.

Prolungando l'azione dell'acido nitrico sulla cellulosa, questa si ossida con produzione di acido ossalico.

Il cotone fulminante o pirossilo è un esplosivo di azione istantanea, che esercita un'azione dilaniante ed è impiegato per i *siluri*, ma è inservibile per le armi da fuoco. Inzuppandolo con etere, acetone od etere acetico si ottiene una massa gelatinosa, che dopo evaporato il solvente brucia lentamente, si può tagliare in fili o dadi, e può essere impiegato nelle armi da fuoco. Furono così preparate le prime *polveri senza fumo* a base di sola nitrocellulosa.

Sciogliendo il cotone-collodio in varie proporzioni nella nitroglicerina, si ottengono le cosidette **gelatine esplosive**. Queste costituiscono la base delle

odierne polveri senza fumo, perchè nella combustione formano pochissimo fumo trasparente, che in breve tempo si dissipa.

La *balistite* per es.: è formata da circa 50 % di nitroglicerina e 50 % di cotone-collodio. La massa gelatinosa viene asciugata, poi ridotta con laminatoi in fogli, che vengono tagliuzzati in fili o in piccoli granelli.

Un miscuglio intimo di nitrocellulosa e *canfora* fornisce il cosidetto **celluloide**, che ha ricevuto tante applicazioni nella fabbricazione di oggetti di uso comune. Il celluloide greggio ha aspetto corneo e un leggiero odor di canfora scaldato a 140° diviene opaco e con speciali trattamenti si può ridurre di aspetto in qualche modo simile all'avorio.

A più elevata temperatura si decompone rapidamente bruciando con fiamma brillante.

Colla nitrocellulosa sciolta nell'etere si prepara anche la **seta artificiale**, secondo il metodo Chardonnet. Si ottiene questa facendo arrivare nell'acqua un sottile getto di collodio che si rapprende e solidifica in forma di filo lucente, e questo, passato in bagno alcalino per denitrarlo, acquista consistenza e aspetto, tali da farlo somigliare alla seta naturale a cui può in molti usi sostituirsi.

72. **Gomme.** — Sotto questo nome si comprendono molte sostanze speciali amorfe, trasparenti, che gemono dalle piante allo stato colloso e che si considerano da alcuni come affini alla destrina, di cui hanno molte proprietà. Da poco tempo essendo stato accertato che scaldate con acido cloridrico (*dens.* = 1,16) svolgono grande quantità di furfurolo = $C_5H_4O_2$, come fanno i *pentosi* = $C_5H_{10}O_5$, si ritiene che gran parte delle gomme sieno anidridi di questi, ossia *pentosane* $C_5H_8O_4$. L'acido nitrico le ossida formando acido mucico ed ossalico. Per idrolisi forniscono *pentosi* ed *esosi* in quantità variabile secondo la loro origine, fra questi predominano l'*arabinosio* e il *galattosio*.

Le gomme sono solubili nell'acqua e insolubili nell'alcol. Fra le gomme più conosciute vi è la *gomma arabica*, che contiene però anche il sale di calcio di un acido speciale detto acido arabico = $(C_{12}H_{22}O_{11})$.

Le ***mucillaggini*** hanno molta somiglianza con le gomme: sono sostanze che rigonfiano nell'acqua senza sciogliersi, sono precipitate dall'alcol, e per azione degli acidi si sdoppiano talvolta in cellulosa e gomma.

Le pentosane essenzialmente differiscono dai composti affini all'amido (*glucosane*), perchè contengono nuclei con 5 atomi di carbonio anzichè con sei.

---

73. **Derivati dell'acido carbonico.** — Conosciamo già questo acido (pag. 209), e sappiamo che non può aversi allo stato di libertà: sembra piuttosto che si formi quando si scioglie l'anidride carbonica nell'acqua. Questo acido bibasico $O{=}C{<}^{OH}_{OH}$ non si conosce che allo stato di soluzione, perchè esso, come l'acido solforoso, alla pressione e alla temperatura ordinaria si scinde in acqua ed anidride. Si conoscono molti prodotti che derivano dall'acido carbonico oltre quelli citati nel capitolo X. Quando agli ossidrili dell'acido carbonico si sostituisce il radicale —NH_2 si ottengono delle ammidi (pag. 237).

$$CO{<}^{OH}_{NH_2} \qquad\qquad CO{<}^{NH_2}_{NH_2}.$$

acido carbammico — carbammide

Ma di tutti i composti carbonici quello che meglio di ogni altro conserva la struttura dell'acido carbonico è l'acido solfocarbonico o tritiocarbonico $CS<^{SH}_{SH}$ che esiste libero (pag. 213), e indiscutibilmente deriva dall'acido carbonico per sostituzione di tre atomi di zolfo ad altrettanti atomi di ossigeno. In generale ad ogni composto ossigenato del carbonio corrisponde una combinazione solforata.

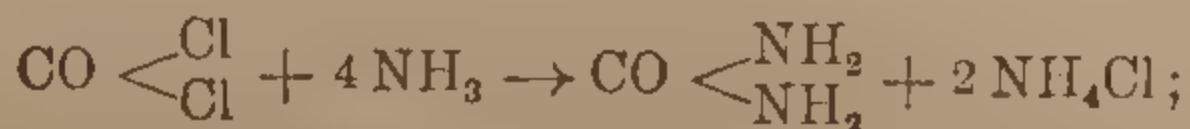
I derivati ossici dell'acido carbonico contengono il radicale *carbonile* $= CO$, che esiste allo stato libero ed è chiamato ossido di carbonio (pag. 209); del pari le combinazioni solforate contengono il radicale tiocarbonile $= CS$, che non è conosciuto allo stato libero.

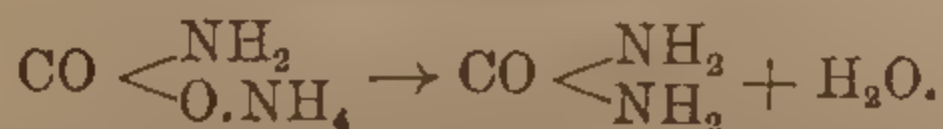
74. Urèa e derivati. - ***Carbammide o urèa*** $= CO<^{NH_2}_{NH_2}$. — Trovasi nell'orina e in alcuni altri liquidi animali; nell'orina dell'uomo se ne contiene da 2,5 a 3 %.

Artificialmente si prepara:

1° facendo evaporare la soluzione del cianato ammonico (pag. 217) oppure una soluzione di cianato potassico e solfato ammonico, e riprendendo con alcol (Wöhler, 1828);

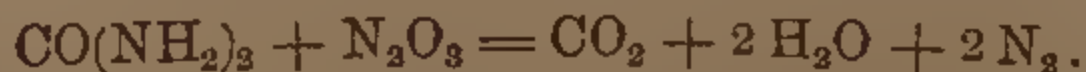
2° facendo reagire il cloruro di carbonile con ammoniaca secca:

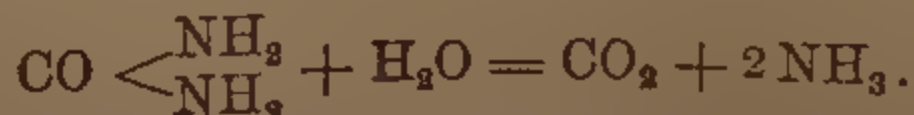
$$CO<^{Cl}_{Cl} + 4\,NH_3 \rightarrow CO<^{NH_2}_{NH_2} + 2\,NH_4Cl\,;$$

3° col carbammato ammonico scaldato a 140° entro tubi chiusi:

$$CO<^{NH_2}_{O.NH_4} \rightarrow CO<^{NH_2}_{NH_2} + H_2O.$$

Si ricava poi dall'orina concentrandola, aggiungendo acido nitrico, ed evaporando; cristallizza così il nitrato di urea.

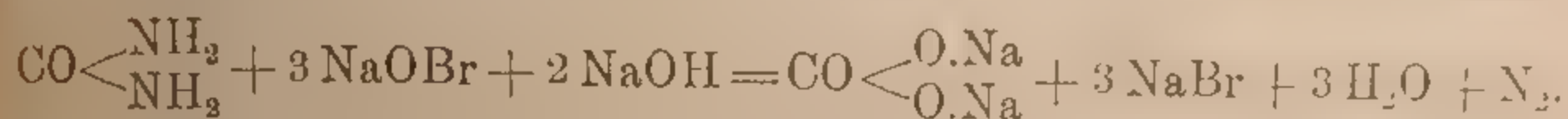
L'urea forma aghi lunghi e striati; fonde a 132°, ha sapore fresco, si scioglie nell'acqua e nell'alcol, quasi punto nell'etere. Ha reazione neutra, ma si unisce integralmente con gli acidi e forma combinazioni saline, come per es., il nitrato $= CO(NH_2)_2.HNO_3$, l'ossalato, ecc. Si combina anche con gli ossidi metallici e con i sali: il nitrato di mercurio forma un precipitato bianco: $2\,CO(NH_2)_2.Hg(NO_3)_2 . 3\,HgO$.

L'anidride nitrosa converte l'urea in anidride carbonica, acqua ed azoto:

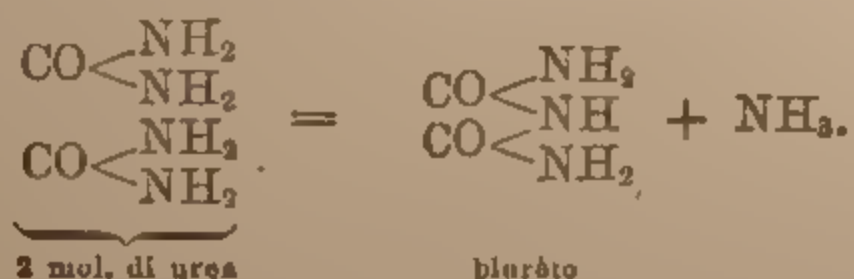
$$CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 2\,H_2O + 2\,N_2.$$

Sopra 100° l'acqua (in tubi chiusi) scinde l'urea CO_2 ed ammoniaca:

$$CO<^{NH_2}_{NH_2} + H_2O = CO_2 + 2\,NH_3.$$

L'urea subisce lo stesso mutamento nell'orina che si putrefà. Nell'orina l'aria introduce le spore dei *Micrococcus ureae*, fermento organizzato che scompone l'urea; il liquido diviene alcalino; e l'ammoniaca che si produce fa deporre i fosfati di magnesio, di calcio, ecc., che formano sedimenti colorati a causa di sostanze organizzate che trascinano seco.

Una soluzione alcalina di ipobromito sodico (soluzione di bromo in un eccesso di soda caustica) mette in libertà tutto l'azoto dell'urea; in maniera che di questa reazione si trae profitto per determinare la quantità di urea contenuta nelle orine od in altri liquidi animali:

$$CO<^{NH_2}_{NH_2} + 3\,NaOBr + 2\,NaOH = CO<^{O.Na}_{O.Na} + 3\,NaBr + 3\,H_2O + N_2.$$

L'azoto si raccoglie in un tubo graduato, e dal volume dell'azoto si desume la quantità dell'urea.

Scaldata a 155° circa, l'urea perde gli elementi di una molecola di ammoniaca, e si converte in una sostanza cristallizzata, poco men che insolubile nell'acqua fredda, solubile nell'acqua bollente, che si conosce col nome di *biureto*, e risulta dalla riunione dei residui di due molecole di urea per mezzo del gruppo bivalente NH; difatti:

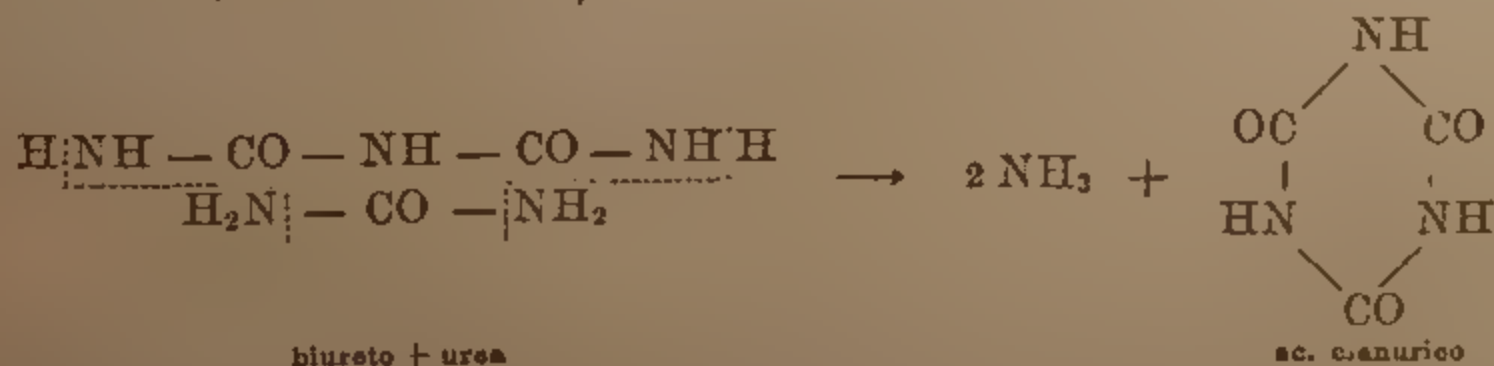
$$\underbrace{\begin{matrix} CO<^{NH_2}_{NH_2} \\ CO<^{NH_2}_{NH_2} \end{matrix}}_{\text{2 mol. di urea}} = \underbrace{\begin{matrix} CO<^{NH_2} \\ \quad >NH \\ CO<_{NH_2} \end{matrix}}_{\text{biureto}} + NH_3.$$

Trattando il biureto con soluzione di $CuSO_4$ e KOH si ottiene una colorazione rosso violacea caratteristica.

Esponendo il biureto a temperatura superiore a 170°, svolge ammoniaca, e si muta in acido cianurico.

Facendo passare una corrente di cloro secco sull'urea, si ottiene acido cianurico (vedi pag. 217) mentre si svolge azoto, acido cloridrico e ammoniaca; si tratta con acqua fredda per sciogliere il cloruro ammonico, e il residuo si fa cristallizzare dall'acqua calda:

$$\underset{\text{urea}}{3\,CO(NH_2)_2} \longrightarrow \underset{\text{acido cianurico}}{C_3N_3O_3H_3} + 3\,NH_3.$$

Ciò accade perchè il biureto già formato addiziona una molecola di urea con eliminazione di ammoniaca, come resulta dallo schema:

$$\underset{\text{biureto + urea}}{\begin{matrix} H|NH - CO - NH - CO - NH|H \\ H_2N| - CO - |NH_2 \end{matrix}} \longrightarrow 2\,NH_3 + \underset{\text{ac. cianurico}}{\begin{matrix} & NH & \\ OC & & CO \\ | & & | \\ HN & & NH \\ & CO & \end{matrix}}$$

Questo acido cristallizza in prismi con $2\,H_2O$; è tribasico.

Uree composte. — Se in luogo di evaporare una soluzione di cianato ammonico, come per preparare l'urea, si fa evaporare una soluzione del cianato di un'ammina, si ottiene urea che contiene uno o più radicali alcolici nel posto di uno o più atomi di idrogeno. Per es. dal cianato di dimetilammina si ottiene la dimetilurea, dal cianato di metiletilammina si ottiene la metiletilurea

$$\underset{\text{metilurea}}{CO<^{NH.CH_3}_{NH_2}} \qquad \underset{\text{dimetilurea}}{CO<^{NH.CH_3}_{NH.CH_3}} \qquad \underset{\text{metiletilurea}}{CO<^{NH.CH_3}_{NH.C_2H_5}}.$$

Solfurèa o tiocarbammide $= CS<^{NH_2}_{NH_2}$. — Dal tiocianato ammonico esposto per alcune ore a 170° si forma la solfurèa, che non è altro che il prodotto solfosostituito dell'urea, al quale meglio conviene il nome di tiocarbammide.

Cristallizza in grossi prismi, e si combina con gli acidi, specialmente coll'acido nitrico, col quale forma bei cristalli di nitrato — $CS(NH_2)_2.HNO_3$.

Al di sopra di +140° la solfurea svolge vapori di solfuro di carbonio, gas ammonico e solfidrico, e lascia una polvere bianca detta *melame* — $C_6H_9N_{11}$.

Acido carbammico — $NH_2.CO.OH$. — Non si conosce allo stato libero, ma nei suoi sali, nel cloruro e negli eteri. Il sale ammonico si ottiene facendo combinare NH_3 e CO_2 secchi:

$$CO_2 + NH_3 \longrightarrow O{=}C{<}^{OH}_{NH_2} + NH_3 \longrightarrow O{=}C{<}^{ONH_4}_{NH_2}.$$

I suoi eteri, detti *uretani*, si ottengono dagli eteri dell'acido carbonico per azione della ammoniaca e delle ammine:

$$\underset{\text{carbonato d'etile}}{CO{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}} + H.NH_2 = \underset{\text{uretano}}{CO{<}^{NH_2}_{OC_2H_5}} + C_2H_5OH.$$

Guanidina $= CN_3H_5$. — Il biureto riscaldato in una corrente di acido cloridrico secco dà origine a CO_2, acido cianurico e ad un importante prodotto che è la *guadinina*. Questa è una base energica, che fu prima ottenuta dalla guanina $= C_5H_5N_5O$ contenuta nel guano.

Si forma anche quando si scalda una soluzione alcolica di cianammide e di cloruro ammonico:

$$\underset{\text{cianammide}}{C{\equiv}N{-}NH_2} + NH_3.HCl \longrightarrow \underset{\text{cloridrato di guanidina}}{C(NH_2)(=NH.HCl)(NH_2)}.$$

Il migliore processo per ottenerlo consiste nello scaldare il tiocianato ammonico a +180° per 18 o 20 ore; si produce una certa quantità di solfurèa che si scinde in H_2S e cianammide; la quale col tiocianato ancora indecomposto dà origine al tiocianato di guanidina come mostra lo schema:

$$\underset{\text{tiocianato ammonico}}{C{<}^{SH\,NH_3}_{\equiv N}} \longrightarrow \underset{\text{tiourea}}{CS{<}^{NH_2}_{NH_2}} \longrightarrow \underset{\text{cianammide}}{C{<}^{NH_2}_{\equiv N}} + H_2S$$

$$C{<}^{NH_2}_{\equiv N} + NH_3.HCNS \longrightarrow \left(C(NH_2)(=NH)(NH_2)\right)HCNS \ (\textit{tiocianato di guanidina})$$

alla soluzione acquosa si aggiunge una quantità equivalente di carbonato potassico, si svapora e si tratta il residuo con alcol, che scioglie il tiocianato potassico Il carbonato di guanidina, che resta indietro, si converte in solfato; da cui mercè la barite si separa la guanidina.

La guanidina è solubile nell'acqua e i suoi cristalli sono senza colore, deliquescenti: essa assorbe l'acido carbonico dall'aria e con gli acidi produce sali ben definiti e facili a cristallizzare. Facendo agire sulla guanidina l'acido solforico diluito (che facilita solo la combinazione con una molecola d'acqua), si svolge NH_3, e forma urea; questa reazione da sola basterebbe per stabilire la costituzione della guanidina:

$$\underset{\text{guanidina}}{{}^{H_2N}_{H_2N}{>}C{=}NH} + H_2O = \underset{\text{urea}}{CO{<}^{NH_2}_{NH_2}} + NH_3.$$

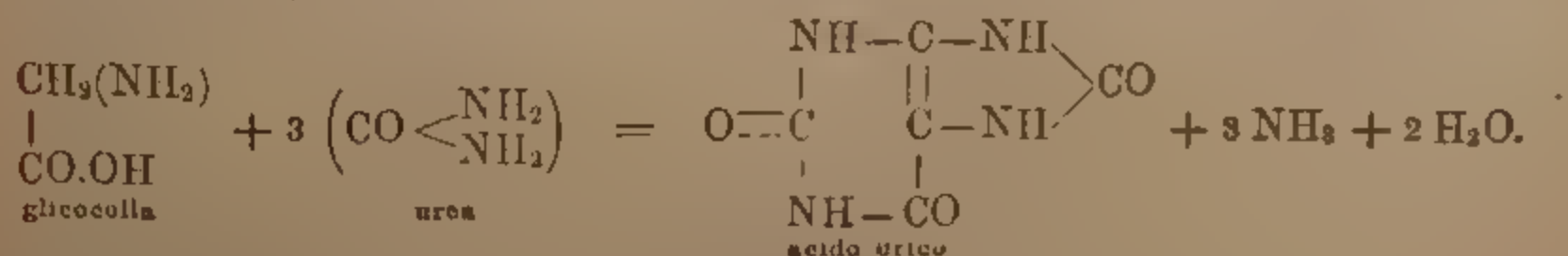
Ricordasi che anche la semicarbazide (pagina 491) — è un derivato dell'urea: $NH_2 - NH \cdot CO - NH_2$.

75. Acido urico e derivati. - *Acido urico* $= C_5H_4N_4O_3$. Fu scoperto da Scheele (1776) nei calcoli orinarî: ogni giorno un uomo ne emette con le urine da gr. 0,4 a 1 e quando vi si trovi in quantità anormale, cagiona gravi malattie (gotta, pietra della vescica, ecc.), in specie se misto con fosfati ed ossalati. Gli escrementi degli uccelli (guano) e dei rettili ne contengono grandi quantità. Si separa dai liquidi animali in combinazione colle basi (*urato di potassio, di calcio, di magnesio*) in piccole masse cristalline.

Si estrae dagli escrementi degli uccelli, dei serpenti, e più cocomunemente dal guano, che si tratta con acido cloridrico per scomporre carbonati, ossalati, fosfati ed isolare l'acido urico, che resta indietro; il sedimento si lava, si esaurisce con lisciva alcalina; si filtra, poi il liquido alcalino si scompone con acido cloridrico, si raccoglie il precipitato e si lava.

L'acido urico si presenta come polvere cristallina, quasi insolubile nell'acqua fredda, poco solubile anche nell'acqua bollente. Si riconosce per la bella reazione che dà con l'acido nitrico; una minima quantità di acido urico bagnato con HNO_3 e scaldato, lascia un residuo rosso, che con ammoniaca si colora in porpora, formando *muresside* o purpurato ammonico $= C_8H_4(NH_4)N_5O_6.H_2O$. (Vedi oltre.)

Riscaldato a secco svolge ammoniaca, prodotti cianici e produce urea: per l'azione dell'acido iodidrico, verso 165° si scinde in glicocolla (acido amminoacetico), ammoniaca e CO_2. Da questo fatto i chimici sono partiti per risalire alla sintesi dell'acido urico, che è stata conseguita riscaldando la glicocolla con l'urea verso 220°:

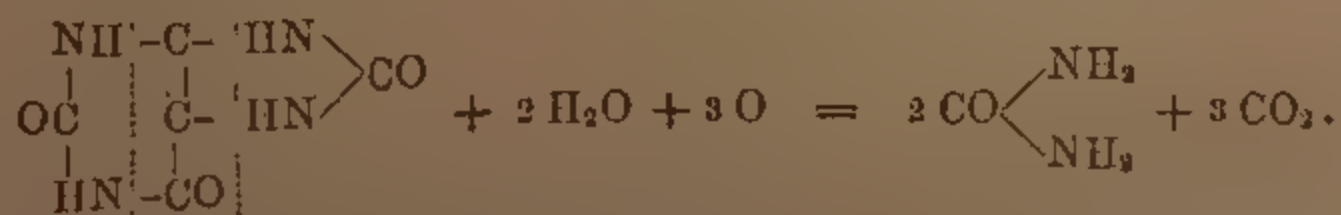
$$\underset{\text{glicocolla}}{\begin{array}{l} CH_2(NH_2) \\ | \\ CO.OH \end{array}} + 3\underset{\text{urea}}{\left(CO{<}^{NH_2}_{NH_2}\right)} = \underset{\text{acido urico}}{\begin{array}{lll} & NH - C - NH & \\ & | \quad\;\; \| & \\ O{=}C & \quad\;\; C - NH & {>}CO \\ & | \quad\;\; | & \\ & NH - CO & \end{array}} + 3NH_3 + 2H_2O.$$

La molecola dell'acido urico risulta dai resti di due molecole di urea riuniti dal gruppo tetravalente: $\overset{|\;\;|}{\underset{|}{C}{=}C} \quad \underset{|}{CO}$.

Gli atomi della molecola dell'acido urico e derivati vengono numerati come mostra lo schema qui di fianco:

$$\begin{array}{ccccc} 3 & - & 4 & - & 9 \\ | & & \| & & \quad {>}8 \\ 2 & & 5 & - & 7 \\ | & & | & & \\ 1 & - & 6 & & \end{array}$$

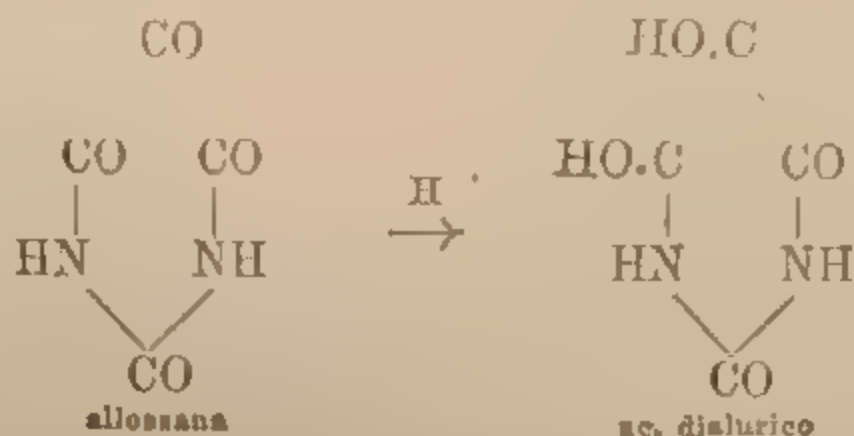
La sintesi dell'acido urico ha offerto il modo di potere stabilire la formola di struttura di questa combinazione assai complicata, e dei principali suoi derivati.

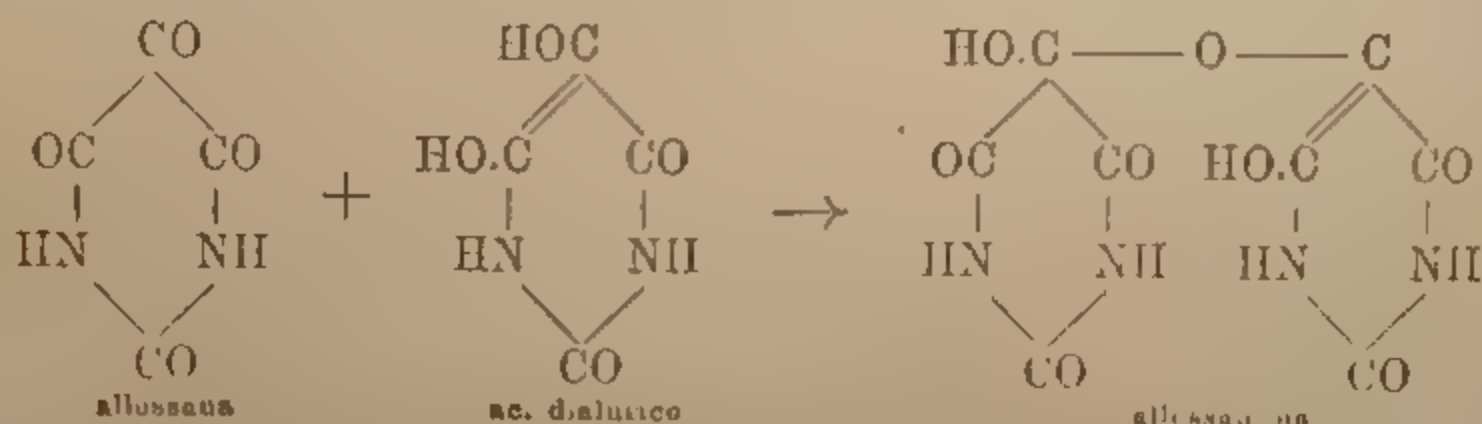
D'altra parte l'acido urico per azione dei fermenti (idrolisi più azione ossidante) si scinde in due molecole di urea e tre di anidride carbonica:

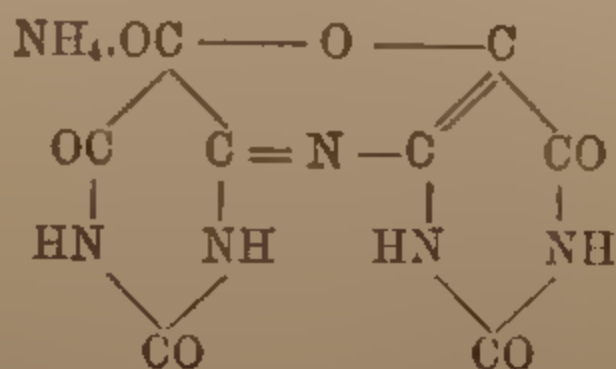
$$\begin{array}{lll} NH - C - HN & & \\ | \qquad | & & \\ OC \quad C - HN & {>}CO & \\ | \qquad | & & \\ HN - CO & & \end{array} + 2H_2O + 3O = 2CO{<}^{NH_2}_{NH_2} + 3CO_2.$$

Ossidando l'acido urico si converte in urea ed *allossana*, che è un'urea composta (mesossalilurea) della costituzione espressa dalla formola:

$$C_3O_3(NH)_2CO \quad \text{ossia} \quad CO{<}^{NH-CO}_{NH-CO}{>}CO.$$

Per riduzione dell'allossana si ottiene l'acido dialurico:

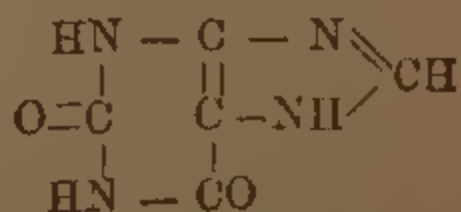
```
          CO                         HO.C
                     H
    CO        CO    -->     HO.C         CO
    |         |              |           |
    HN        NH             HN          NH
       \    /                   \      /
         CO                        CO
      allossana               ac. dialurico
```

moderando la riduzione (per es. con $SnCl_2$ a freddo) si ottiene l'*allossantina* poichè una molecola di allossana si combina con una dell'acido dialurico formatosi:

```
      CO              HOC                  HO.C ——— O ——— C
     /  \            //  \                    /  \       //  \
   OC    CO    +   HO.C   CO     -->        OC    CO  HO.C    CO
   |     |          |     |                 |     |    |      |
   HN    NH         HN    NH                HN    NH   HN     NH
     \  /             \  /                    \  /       \   /
      CO               CO                      CO          CO
   allossana      ac. dialurico                  allossantina
```

trattando l'allossantina (o una miscela di allossana e acido dialurico come si ottiene ossidando l'acido urico con HNO_3) con ammoniaca si ottiene la *muresside* che si considera come sale ammonico dell'acido purpurico che non si può ottenere libero. La muresside ha la formula:

```
   NH4.OC ——— O ——— C
       /  \        //  \
     OC    C = N — C    CO
     |     |       |    |
     HN    NH      HN   NH
       \  /          \  /
        CO            CO
```

I derivati dell'acido urico sono molti ed importanti: si riuniscono in gruppi a seconda della loro costituzione; i gruppi dell'*allossana*, dell'acido *parabanico* (che è *ossalilurea*) e della *xantina* sono i più numerosi. I composti contenenti il radicale dell'urea NH_2 — CO — NH- diconsi *ureidi* o ureinoacidi a seconda che corrispondono ad ammidi od amminoacidi che invece del gruppo -NH_2 contengono il gruppo -NH — CO — NH_2.

Xantina = $C_5H_4N_4O_2$. — Si trova nell'orina umana, nella carne muscolare, e nel fegato. Si ottiene pura dalla *guanina*, che è uno dei costituenti del guano, per mezzo dell'acido nitroso. La guanina è l'*immidoxantina* = $C_5H_4N_4O(NH)$; l'ossigeno dell'acido nitroso scompone il gruppo NH; l'azoto si svolge e la guanina si cambia in xantina. Questa, forma piccoli granuli microscopici, poco solubili nell'acqua: con acido nitrico dà, mediante l'evaporazione, un residuo giallo che la potassa colorisce in giallo-rossastro, e poi scaldando passa al rosso-violetto.

La xantina contiene un atomo di ossigeno di meno dell'acido urico. La sua formula di struttura è la seguente:

```
     HN — C — N
     |    ||     \
   O=C    C — NH — CH
     |    |
     HN — CO
```

Al gruppo della xantina appartengono due basi organiche, prima considerate come alcaloidi: delle quali dobbiamo fare un cenno.

Teobromina = $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$. — È una base che esiste naturalmente nel seme del cacao nella proporzione del 2,4 %.

Si prepara l'estratto acquoso del cacao, già privato di materia grassa; si precipita con acetato di piombo, e dal precipitato, opportunamente purificato con lavatura, si separa il metallo per mezzo del gas solfidrico. La teobromina libera si purifica facendola cristallizzare più volte dall'alcol.

Si ottiene artificialmente dalla xantina sciogliendola con doppio peso molecolare di idrato sodico, precipitando con acetato piombico, e scaldando lo xantato piombico $= C_5H_2N_4O_2Pb$ con due molecole di ioduro metilico $= CH_3I$. I due gruppi metilici CH_3 sostituiscono l'atomo del piombo, e la xantina si converte in teobromina; la quale per conseguenza è la *dimetilxantina*, come dimostra la formola sopra riportata.

Il cloro sciolto nell'acqua scinde la teobromina in metilurea, metilallossana ed altri derivati urici.

Facendo reagire (col riscaldamento) la teobromina con ioduro metilico, un gruppo metilico va a sostituire un altro atomo di idrogeno, e si produce la *caffeina*; cosicchè la caffeina è la *metilteobromina*, o, ciò che vale lo stesso, è la *trimetilxantina*.

Caffeina o Teina $= C_8H_{10}N_4O_2 = C_5H(CH_3)_3N_4O_2$. — È contenuta nel caffè, nel thè della China e del Paraguay; il caffè ne contiene da 0,5 a 2,2 %; il thè da 1,5 a 2,5 %. Si estrae da questi prodotti naturali bollendoli con acqua, precipitando il decotto con acetato di piombo, e scomponendo il precipitato, accuratamente lavato, per mezzo dell'acido solfidrico. Con l'evaporazione cristallizza la caffeina impura, che si fa nuovamente cristallizzare sciogliendola nell'alcol, poi nella benzina e nel cloroformio.

La caffeina forma aghi setacei; si scioglie assai bene nell'acqua bollente; a 234° fonde e poi si sublima senza scomposizione.

È base molto debole, e non reagisce alle carte probatorie: i suoi sali sono poco stabili. Esercita speciale azione eccitante sul sistema nervoso, e ad alta dose può agire come veleno. Il thè ed il caffè sono quindi efficaci per rialzare la attività dello spirito e per diminuire il bisogno del cibo e del riposo. Coll'arrostimento del caffè, una parte della caffeina si scompone e si producono olî volatili che ne modificano l'azione.

Dalla caffeina si ottengono molti derivati, citeremo la cloro- e la bromocaffeina; l'idrocaffeina, l'acido caffeico, la caffeidina, ecc., tutti compresi nel gruppo xantico.

Esercizi e problemi. — *Problemi da risolvere.* — *a*) Per ottenere per via sintetica 280 gr. di tristearina, o stearina naturale, quanto acido stearico e quanta glicerina teoricamente occorrerebbero?

b) Qual'è il volume di ossido di carbonio che si può avere scomponendo con acido solforico gr. 25 di acido ossalico?

c) Due grammi di guanidina quanta ammoniaca possono formare, trattandoli con acido solforico? (pag. 506).

d) In 27 gr. di tartaro emetico, quanto acido tartarico esiste, e quanto acido antimonioso si può ottenere da quel sale?

e) Quanto cremore di tartaro si deve teoricamente impiegare per ottenere chilogr. 7 di acido tartarico cristallizzato?

f) Per ottenere 18 chilog. di acido ossalico, quanto zucchero di canna dovrebbe prendersi supponendo il rendimento uguale a quello che teoricamente è possibile?

g) Da 890 chilog. di patate che contengono 29 % di amido, quanto glucosio cristallizzato potrebbe essere ottenuto secondo la teoria?

h) Si calcoli quale è la composizione centesimale dell'esanitrato di cellulosa, deducendola dalla sua formola molecolare.

i) Quanta saligenina e quanto glucosio si devono ottenere dalla fermentazione sinaptica di gr. 32 di salicina?

l) Da 100 c.c. di soluzione di zucchero di canna (saccarosio) si ottengono per inversione gr. 15,7 tra destrosio e levulosio (*zucchero invertito*): quanto era il saccarosio esistente dapprima?

III. — I composti della serie aromatica (o ciclici)

76. **Composti aromatici.** — Diconsi composti *aromatici* un gran numero di composti, che differiscono da tutti quelli che abbiamo studiato finora per molti caratteri, quale per es. una proporzione di carbonio piu elevata rispetto all'idrogeno, un odore forte aromatico, e la loro frequente presenza negli oli essenziali naturali e nelle resine.

Il nome di *composti aromatici* ha origine puramente storica e non ha valore assoluto, in quanto che anche alcuni composti della serie alifatica (sebbene meno frequenti) hanno odore aromatico e si trovano nelle *essenze* di diverse piante. Importanza maggiore ha la elevata proporzione del carbonio in rapporto all'idrogeno, poichè essa è in relazione col fatto che in questi composti, di cui ora intraprendiamo lo studio, è diverso l'assetto che assumono le catene di atomi di carbonio.

I composti del carbonio finora descritti, salvo poche eccezioni, contengono una catena aperta di atomi. Abbiamo però più volte accennato alla esistenza di *catene chiuse*, di cui alcune abbiamo viste nelle anidridi degli acidi bibasici, nei *lattoni* pag. 469), in alcuni prodotti che si ottengono per distillazione a secco dell'acido mucico (pag. 489) e nei derivati del gruppo dell'acido urico (pag. 507).

Si dicono tutti questi composti ***ciclici*** e si dividono in tre grandi gruppi:

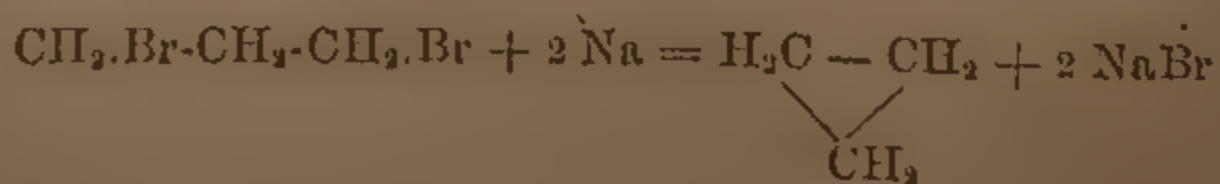
1°. ***Composti omociclici*** in cui la catena chiusa è formata da un anello costituito da soli atomi di carbonio.

2°. ***Composti eterociclici*** in cui la catena chiusa contiene anche atomi di altri elementi (N, O, S, ecc.).

3°. ***Composti a nuclei condensati*** in cui si hanno due o più catene chiuse con atomi comuni a ciascuna di esse.

I più semplici composti omociclici sono le ***cicloparaffine*** (pag. 464) e di esse si conoscono buon numero di derivati. Ma non avendo essi finora speciale importanza, ne parleremo specialmente in quanto si collegano ai derivati del *benzene*, limitandoci qui ad un breve cenno.

Il *trimetilene* si ottiene per azione del sodio sul bromuro di trimetilene:

$$CH_2.Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2.Br + 2\,Na = \underset{\diagdown\ \diagup \atop CH_2}{H_2C - CH_2} + 2\,NaBr$$

È isomero del propilene C_3H_6, ma se ne differenzia perchè assorbe molto lentamente il bromo, mentre il propilene, come tutte le olefine vi si combina

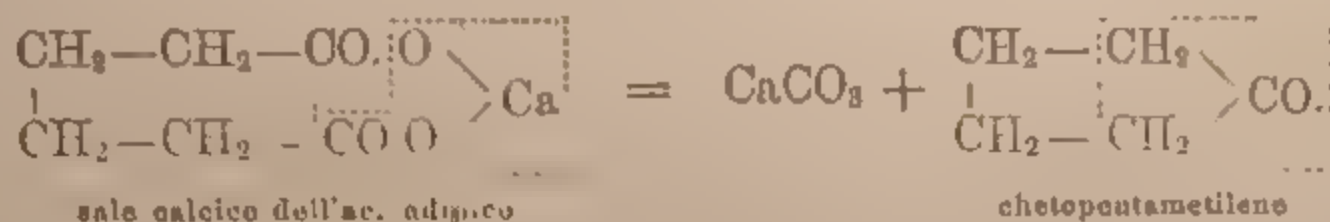
con grande facilità. I suoi derivati si ottengono per azione del bromuro d'etilene sull'etere disodiomalonico.

Il *tetrametilene* $(CH_2)_4$ non è noto allo stato di libertà, i suoi derivati si ottengono, analogamente a quelli del trimetilene, facendo agire il bromuro di trimetilene sull'etere disodiomalonico.

Anche i derivati del *pentametilene* $(CH_2)_5$ si ottengono per azione del bromuro di tetrametilene sull'etere disodiomalonico.

Per distillazione secca del sale di calcio dell'acido adipico si ottiene un chetone, che è un derivato del pentametilene:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-CO.O \\ | \\ CH_2-CH_2-CO.O \end{matrix}\!\!>Ca = CaCO_3 + \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>CO$$

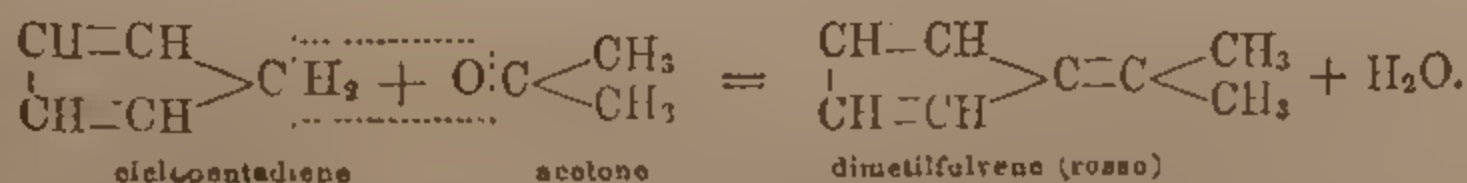
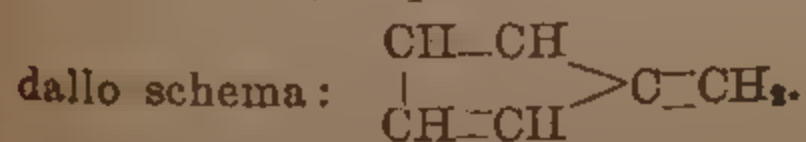
sale calcico dell'ac. adipico — chetopentametilene

Da cui per riduzione con acido iodidrico si ottiene il pentametilene.

Il *ciclopentadiene* $\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix}\!\!>CH_2$ si trova nel primo distillato del benzene greggio. Bolle a 41° e la sua struttura è dimostrata dal fatto che addiziona 4 atomi di idrogeno trasformandosi in pentametilene. Addiziona del pari solo 4 atomi di alogeni.

L'*esametilene* $(CH_2)_6$ si ottiene per idrogenazione del benzene e dicesi appunto *esaidrobenzene*.

Per condensazione del ciclopentadiene coi chetoni si ottengono idrocarburi assai interessanti, perchè sono dotati di color rosso (mentre gli altri sono incolori):

$$\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix}\!\!>CH_2 + O:C<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix}\!\!>C=C<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O.$$

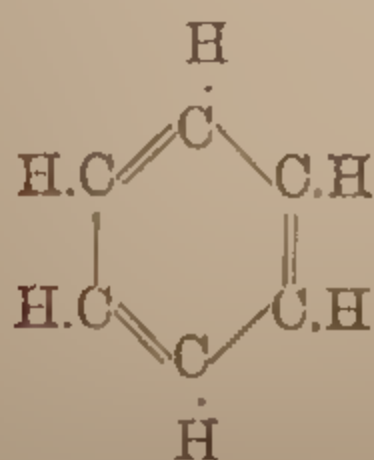
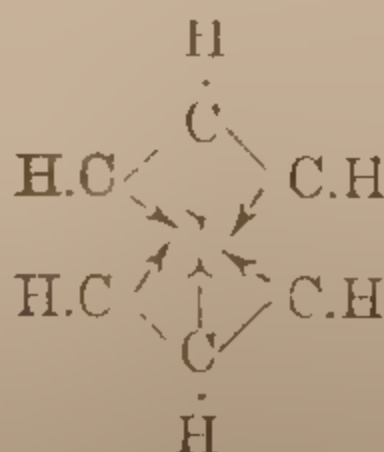
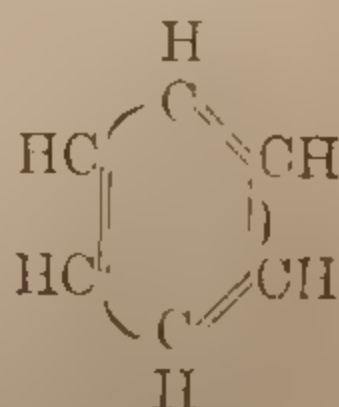
ciclopentadiene — acetone — dimetilfulvene (rosso)

Il più semplice di tali idrocarburi condensati è detto *fulvene* ed ha la formola C_6H_6; è perciò isomero del benzene ed ha la costituzione espressa dallo schema: $\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix}\!\!>C=CH_2$.

77. Benzene e derivati. — I più importanti composti della serie aromatica ed i primi che furono studiati, si possono derivare da un idrocarburo che ha perciò grande importanza, il *benzene*; inoltre da essi può con reazioni assai semplici riottenersi questo idrocarburo. Per questo le relazioni dei derivati del benzene colla sostanza madre sono molto intime.

Benzene o benzōlo (*fène*) $= C_6H_6$. — Riscaldato ad alta temperatura l'acetilene (C_2H_2) (pag. 224) si polimerizza; e per tal modo Berthelot (1870) potè ottenere il *benzene* o *benzòlo* (detto anche *benzina*);

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6.$$

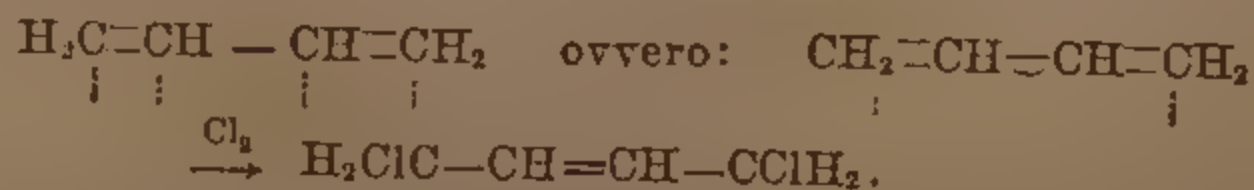
Si ritiene che gli atomi del carbonio, che nell'acetilene sono uniti fra loro per tre valenze, si uniscano fra loro con due sole e la terza serva a tenere insieme i tre gruppi dell'acetilene.

Kekulé rappresenta il benzene colla formola di struttura riportato più sotto che risponde all'ipotesi ora accennata; che cioè gli atomi del carbonio formino una catena chiusa e siano fra loro collegati da una parte con una, dall'altra con due valenze.

Vari altri modi furono proposti per rappresentare la struttura dal nucleo del benzene; accenneremo solo alla formola di Armstrong e Bayer in cui la 4ª valenza è rivolta verso il centro del nucleo, e ciascuna di queste valenze sarebbe mantenuta in equilibrio dalle altre (formola centrica); ed alla formola del Thiele in cui si ammette che fra atomi di carbonio uniti per semplice legame si formi *un doppio legame inattivo* (segnato ⌢), che può divenire attivo quando avvengano addizioni, che sciolgano i due doppi legami fra i quali è compreso:

formola di Kekulé — formola centrica — formola di Thiele

Quest'ultima formula che è quella che meglio corrisponde alle nostre nozioni sulla struttura del nucleo benzenico risulta dalle seguenti considerazioni: È stato osservato che un sistema coniugato di doppi legami come per esempio: C=C — C=C addiziona solo due atomi di alogeno agli estremi mentre si forma un doppio legame al centro della catena; ciò dimostra che negli atomi di carbonio legati per doppio legame *esiste ancora una parte di valenza* (affinità chimica) *insoddisfatta* che graficamente è rappresentata dalle linee punteggiate.

Quando avvengono addizioni agli estremi del sistema, le valenze libere della coppia di atomi centrali si equilibrano mutuamente dando luogo ad un doppio legame attivo:

$$H_2C{=}CH - CH{=}CH_2 \quad \text{ovvero:} \quad CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

$$\xrightarrow{Cl_2} H_2ClC{-}CH{=}CH{-}CClH_2.$$

Ora anche nel benzene avviene appunto lo *spostamento* dei doppi legami quando si addizionano coppie di atomi di alogeni o di radicali monovalenti. Perciò deve ritenersi che anche gli atomi di C legati da semplice legame (per una sola valenza) siano suscettibili di legarsi per due valenze al minimo spostamento di equilibrio, come meglio dimostreremo in seguito.

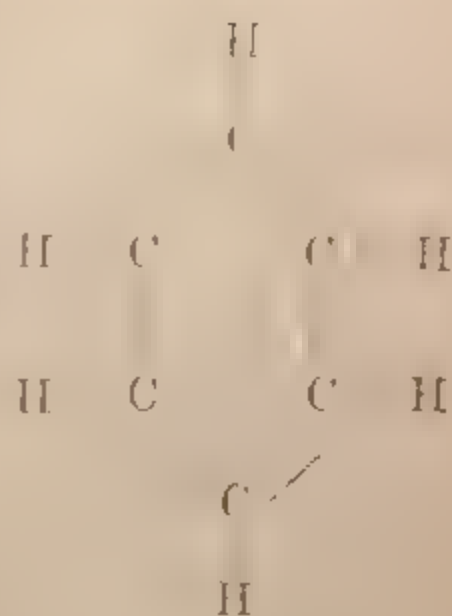
Una più recente ipotesi sulla costruzione del benzene si basa sopra una concezione della valenza in dipendenza dagli elettroni liberi che l'atomo contiene (v. pag. 308).

La valenza positiva massima di un atomo dipenderebbe dal numero di elettroni liberi che esso contiene. Accettando l'ipotesi dei *tubi di forza* di Faraday, che hanno tanto rischiarato i fenomeni elettrici in generale; da ogni elettrone libero emanerebbe un tubo di forza che andrebbe a fissarsi nella carica positiva di un altro atomo. Così la molecola dell'idrogeno formata dall'unione di due atomi monovalenti sarebbero in equilibrio perchè ogni tubo di forza emanante

dall'elettrone di un atomo finirebbe nella carica positiva de[illegible] potrebbe così rappresentarsi: $H \rightleftarrows H$.

È evidente che con questi concetti un atomo unito per due valenze ad un altro resta ad esso fissato per 4 tubi di forza e che l'atomo del carbonio dispone di 4 tubi di forza.

La molecola del benzene potrebbe allora così rappresentarsi e la formola sarebbe perfettamente simmetri[illegible], il che è in armonia con tutte le nostre conoscenze su questo composto.

```
         H
         C
H   C         C   H
H   C         C   H
         C
         H
```

Questo idrocarburo fu scoperto da Faraday nel 1825, in un liquido ottenuto per compressione del gas illuminante. Dopo di lui Mitscherlich (1834) l'ottenne dall'acido benzoico, e fu primo a chiamarlo benzene; Mansfield (1844) lo estrasse dal catrame di carbon fossile, di dove si ricava anche oggi in grande, raccogliendo i prodotti che distillano sotto 85°.

Un piccolo apparecchio adatto a questo scopo è quello rappresentato dalla figura 201. L'olio di catrame si introduce nel recipiente A che si riscalda col sottostante fornello a gas; i vapori passando nel collo B convenientemente refrigerato, in parte si condensano e ritornano alla caldaia. Le parti più volatili passano oltre e vanno nel serpentino per raccogliersi poi in E. I vapori condensati prima del refrigerante si possono far rientrare nella caldaia A per mezzo del tubo H. Per avere il benzene puro basta raffreddare verso 0° il liquido distillato; così questo cristallizza e si separa dal liquido non cristallizzabile.

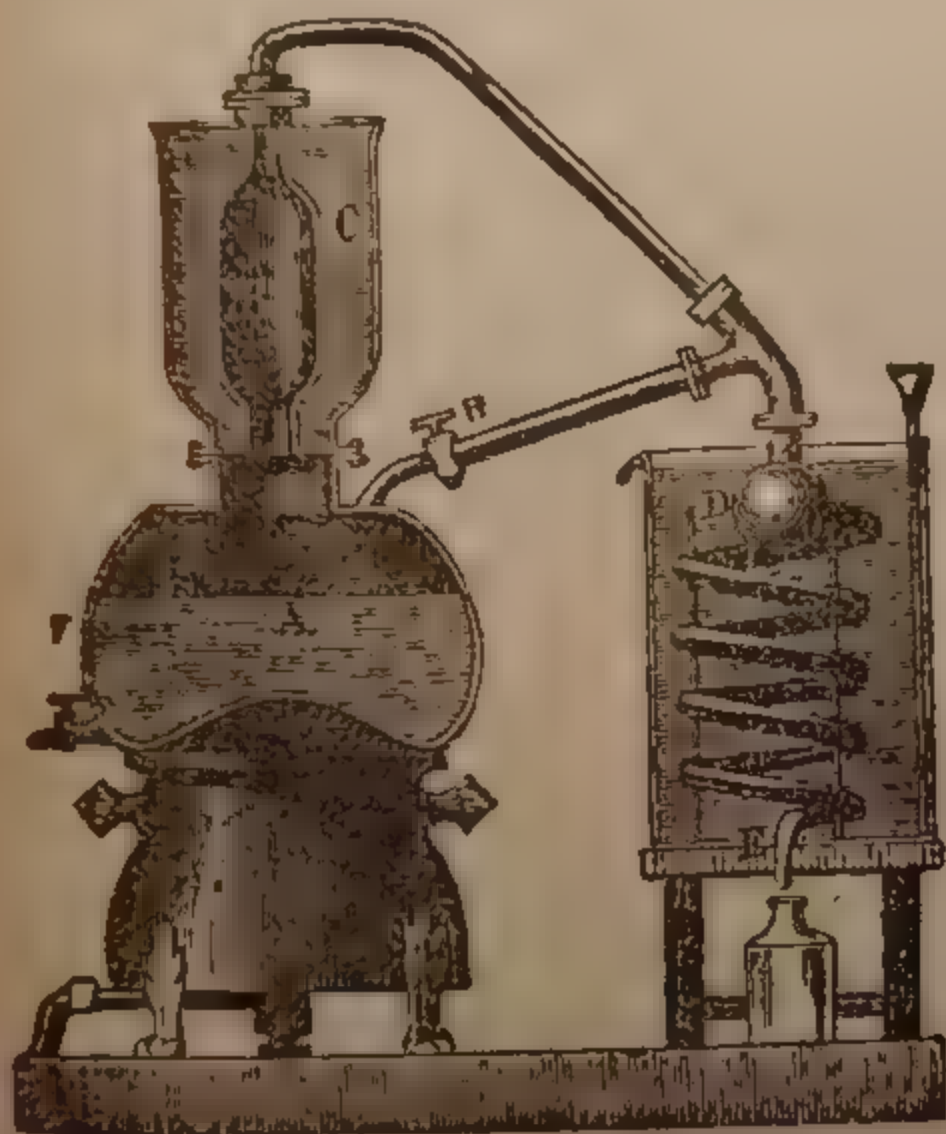
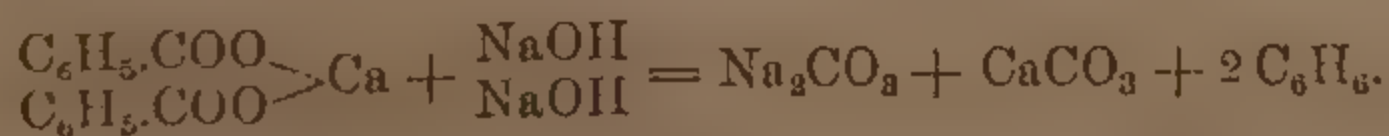



Fig. 201.

Nei laboratorî si prepara anche distillando un misto di acido benzoico con calce, ovvero di benzoato di calcio con soda caustica:

$$\begin{matrix} C_6H_5.COO \\ C_6H_5.COO \end{matrix}\!\!>\!Ca + \begin{matrix} NaOH \\ NaOH \end{matrix} = Na_2CO_3 + CaCO_3 + 2\,C_6H_6.$$

La benzina del commercio è invece un miscuglio degli idrocarburi, che si ottengono per lo più dalla distillazione frazionata del petrolio (pag. 416), fra i quali vi è talora anche benzene.

Il benzene è un liquido limpido, senza colore, di odore non affatto sgradito, facilmente volatile. La sua densità è $= 0,899$ a 0°,

Bolle a 80°,4 e solidifica a 6°,4; è quasi insolubile nell'acqua; si scioglie però nell'alcol e nell'etere, ed esso stesso può sciogliere l'iodio, lo zolfo, il fosforo, le resine e i grassi. È infiammabile, e produce fiamma luminosa, ma molto fuligginosa.

Sotto l'azione della luce solare reagisce col cloro e col bromo in due maniere diverse. Quando il cloro o il bromo eccedono ed a temperatura elevata, si formano composti di addizione, quali sono: l'*esacloroesaidro benzene* ($C_6H_6Cl_6$) o l'*esabromoesaidro benzene* ($C_6H_6Br_6$), composti cristallizzati in lamine lucenti. Non si hanno composti di addizione, se non con 2, 4 o 6 atomi di alogeno. Con una corrente di cloro lenta, specialmente in presenza di iodio, cloruro di iodio, o cloruro alluminico, si ottengono prodotti di sostituzione, quali sono il monoclorobenzene = (C_6H_5Cl), il biclorobenzene ($C_6H_4Cl_2$) e così via di seguito fino al esaclorobenzene = C_6Cl_6.

Si passa dai prodotti di addizione a quelli di sostituzione, facendo reagire i primi con gli idrati alcalini, come nell'esempio seguente:

$$\underset{\text{esacloro-esaidrobenzene}}{C_6H_6Cl_6} + 3\,KOH = \underset{\text{triclorobenzene}}{C_6H_3Cl_3} + 3\,KCl + 3\,H_2O.$$

Questi ultimi derivati sono prodotti molto più stabili ed importanti.

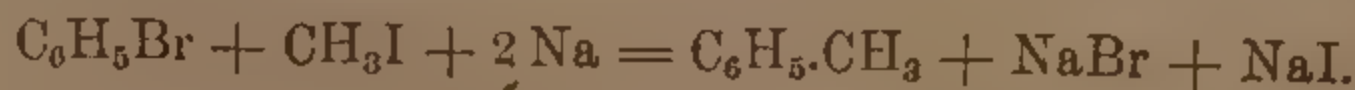
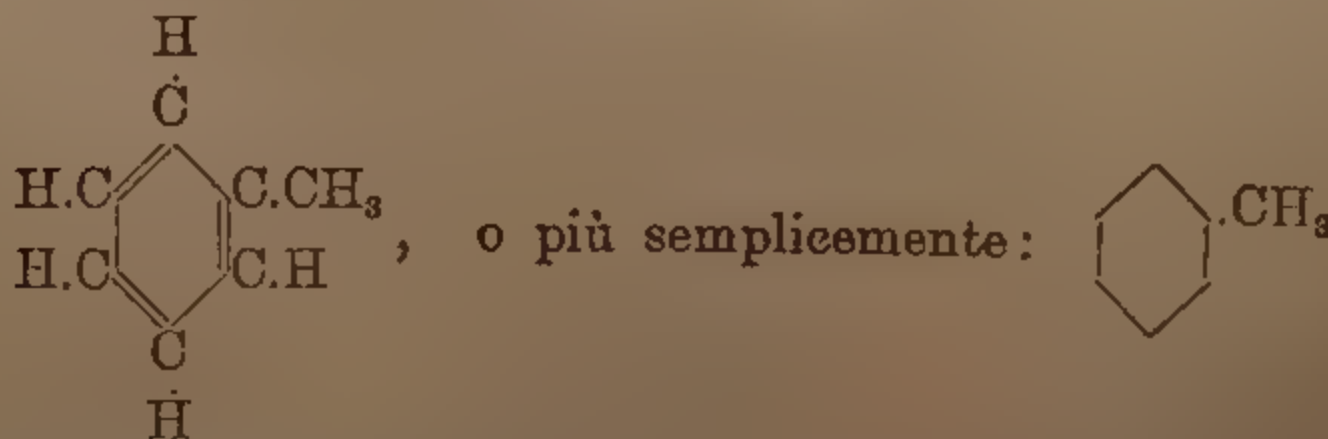
Oltre che col cloro e col bromo si può sostituire l'idrogeno nel benzene con i gruppi NO_2; SO_3H; NH_2; OH; ecc.

78. **Omologhi superiori del benzene.** - ***Toluene o toluolo*** = $C_6H_5.CH_3$, è un idracarburo omologo del benzene. Porta il nome di toluene perchè fu estratto dal balsamo del Tolù. Esiste bell'è formato nel catrame, dal quale si ottiene distillando, e raccogliendo ciò che passa verso il 110°.

Effettivamente è *metilbenzene*, e si può preparare anche artificialmente facendo reagire insieme monobromobenzene con ioduro metilico e sodio:

$$C_6H_5Br + CH_3I + 2\,Na = C_6H_5.CH_3 + NaBr + NaI.$$

Si può rappresentare in toulene così:

```
             H
             |
             C
          //   \
      H.C        C.CH3
       |         ||          ,  o più semplicemente:  (esagono) .CH3
      H.C        C.H
          \\   /
             C
             |
             H
```

poichè deriva dalla sostituzione di un gruppo metilico (CH_3) a un atomo di idrogene del benzene.

Come il toluene deriva dal benzene, così possono farsi derivare l'*etilbenzene*, il *propilbenzene* e tutti quanti i carburi di questa serie, che hanno per progenitore il benzene.

Il toluene è un liquido incoloro, che bolle a 110°.3 e non solidifica che a temperatura molto bassa: per azione del cloro sul toluene bollente si forma il *cloruro di benzile* $C_6H_5.CH_2Cl$ prodotto monosostituto, liquido incoloro anch'esso, che bolle a 176°, ha odore forte, irritante gli occhi, ed ha le reazioni di un etere cloridrico. Con una corrente sul toluene ben raffreddato si ottiene un composto isomero al precedente, che è clorotoluene (C_7H_7Cl), bolle a 156°, e non ha le proprietà degli eteri. Il clorotoluene corrisponde alla formola: $C_6H_4Cl.CH_3$ e il cloruro di benzile all'altra $= C_6H_5.CH_2Cl$.

79. **Isomeria degli idrocarburi aromatici.** — Negli idrocarburi aromatici si hanno frequentemente isomerie, che si ripetono naturalmente nei loro derivati.

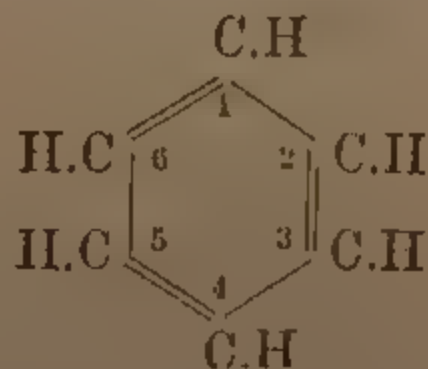
Così se si sostituisce nella molecola del benzene non uno (come si è fatto per il toluene), ma 2 atomi di idrogeno con due gruppi metilici, si ha il *dimetilbenzene* $= C_6H_4<^{CH_3}_{CH_3}$, composto isomero a quello che si ottiene sostituendo a un atomo di idrogeno del gruppo benzenico un residuo etilico, e che si chiama *etilbenzene* $= C_6H_5.C_2H_5$.

In modo simile si ha il *trimetilbenzene* $= C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ isomero del *metiletilbenzene* $= C_6H_4<^{CH_3}_{C_2H_5}$ e del *propilbenzene* $C_6H_5.C_3H_7$.

Oltre a questa isomeria che sappiamo porta il nome di *metameria* (pag. 437), si possono avere composti isomerici veri e proprî, quando i residui, che entrano nel nucleo benzenico in luogo degli atomi dell'idrogeno, sono radicali di idrocarburi isomeri: così per es. si ha il *butilbenzène* $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$, isomero dell'*isobutilbenzene*:

$$C_6H_5.CH_2.CH<^{CH_3}_{CH_3}.$$

In terzo luogo si hanno isomerie che dipendono dal posto che prendono nel nucleo benzenico i residui che entrano a sostituire gli atomi di idrogeno del benzene. Laonde i chimici dànno ai singoli atomi di carbonio del gruppo benzenico un numero d'ordine da 1 a 6 come mostra lo schema:

C.H
1
H.C 6 — 2 C.H
H.C 5 — 3 C.H
4
C.H

Si ammette, dunque, in tali casi, che negli idrocarburi isomeri la differenza consista in questo: che i varî residui, che sostituiscono gli atomi d'idrogeno dei gruppi CH, occupino posti diversi.

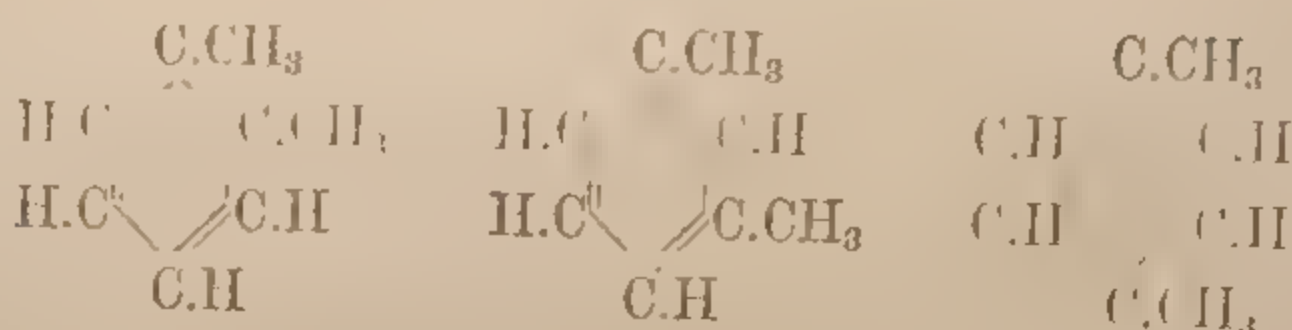
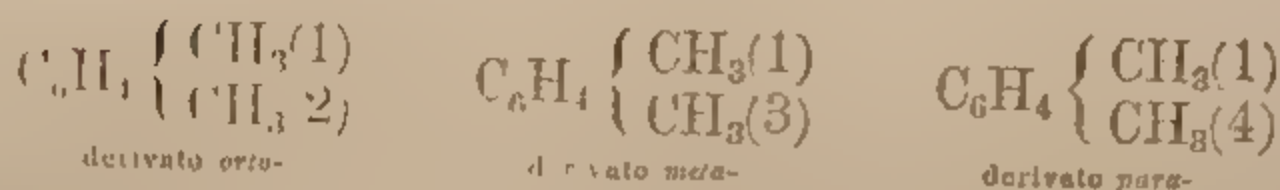
Così lo xilene $= C_6H_4(CH_3)_2$ o dimetilbenzene, ha tre isomeri possibili, secondo che i due gruppi CH_3 occupano i posti 1 : 2; 1 : 3 o 1 : 4,

come si vede dalle formole qui appresso:

$C.CH_3$	$C.CH_3$	$C.CH_3$
$H.C \quad C.CH_3$	$H.C \quad C.H$	$C.H \quad C.H$
$H.C \quad C.H$	$H.C \quad C.CH_3$	$C.H \quad C.H$
$C.H$	$C.H$	$C.CH_3$

oppure:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3(1)\\CH_3(2)\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}CH_3(1)\\CH_3(3)\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}CH_3(1)\\CH_3(4)\end{cases}$$

derivato orto- — *derivato meta-* — *derivato para-*

Gli idrocarburi 1 : 5 e 1 : 6 ripetono rispettivamente le medesime disposizioni di atomi dei composti 1 : 3 e 1 : 2, e perciò non si possono distinguere da questi, ossia sono affatto identici ed hanno uguali proprietà chimiche e fisiche.

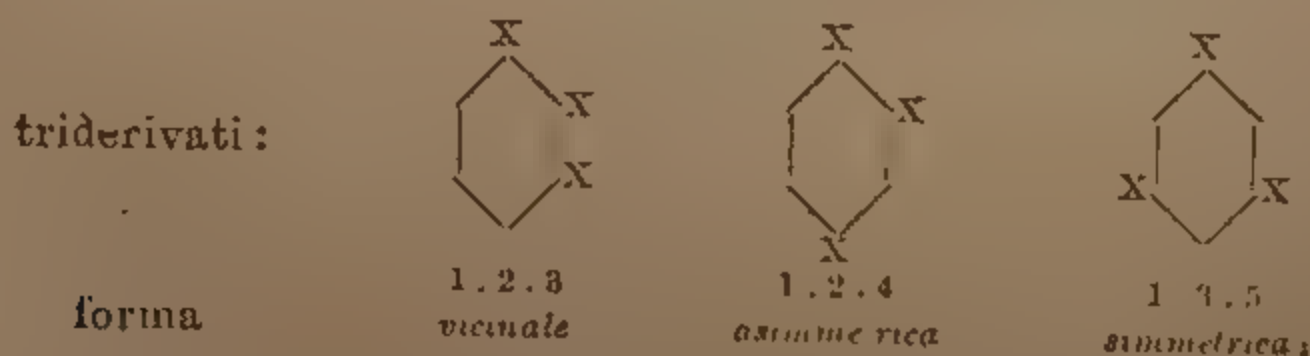
Si conoscono infatti 3 idrocarburi rispondenti alla formola dello xilene $C_6H_4(CH_3)_2$. Il primo detto ***ortoxilene*** (1 : 2) fonde a — 28° e bolle a 142°; il secondo o ***metaxilene*** (1 : 3) fonde a — 54° e bolle a 139°; il terzo, ***paraxilene*** (1 : 4) fonde a + 15° e bolle a 138°.

Analogamente si hanno tre isomeri (*orto*, *meta* e *para*) per ogni derivato bisostituito del benzene.

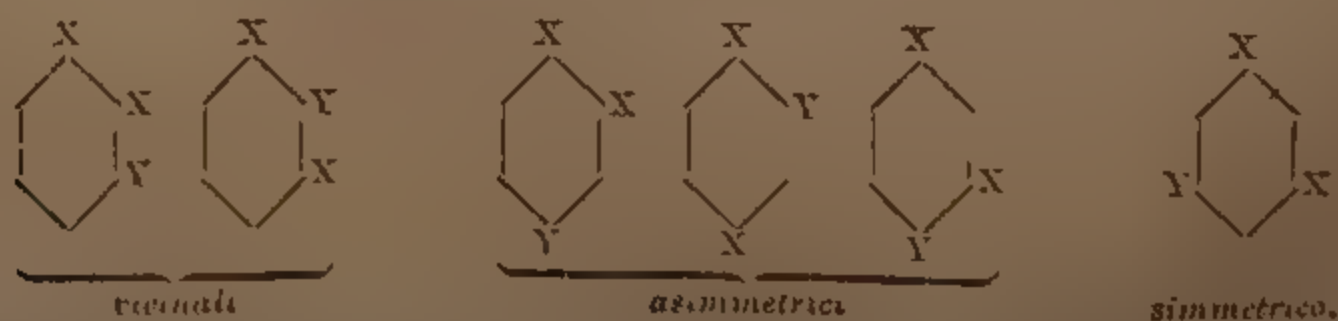
Parimente fra i derivati monosostituiti del toluene (oltre al cloruro di benzile) si hanno tre clorotolueni, secondo che il gruppo CH_3 del toluene occupa l'una o l'altra delle tre posizioni indicate rispetto all'atomo del cloro.

I casi di isomeria diventano anche più numerosi e complicati quando nel nucleo benzenico si sostituiscono tre o quattro atomi di idrogeno.

Si hanno per es., nel caso di tre gruppi sostituenti uguali (X):

triderivati:	X, X, X	X, X, X	X, X, X
forma	1.2.3 *vicinale*	1.2.4 *asimmetrica*	1.3.5 *simmetrica;*

ma il numero degli isomeri aumenta se i gruppi sostituenti sono diversi.

Per es. se uno dei gruppi sostituenti è diverso si hanno 6 isomeri:

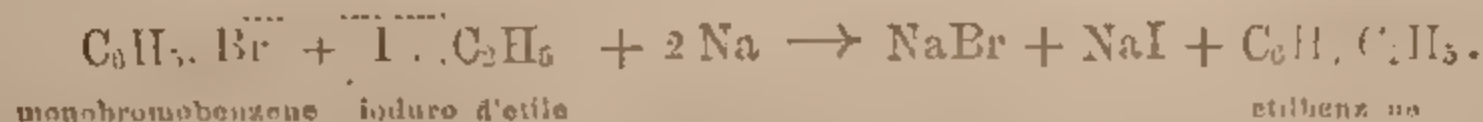
vicinali — *asimmetrici* — *simmetrico.*

Formazione del benzene e dei suoi derivati. — Facendo passare dei composti della serie grassa in tubi roventi, fra diversi prodotti si formano anche dei composti aromatici. Abbiamo già detto che in tali condizioni l'acetilene forma benzene. Distillando l'allilene C_3H_4 con acido solforico diluito si forma mesitilene $C_6H_3(CH_3)_3$ (posti 1, 3, 5), ed il crotonilene forma analogamente esametilbenzene $C_6(CH_3)_6$.

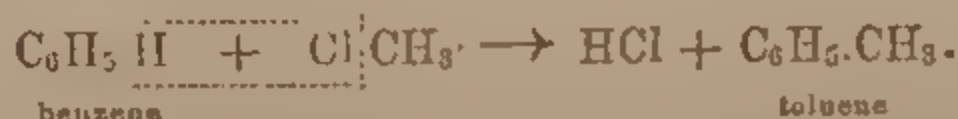
Molti chetoni della serie grassa con H_2SO_4 concentrato si condensano in idrocarburi aromatici. L'acetone forma così trimetilbenzene (mesitilene)

$$3\,C_3H_6O \longrightarrow 3\,H_2O + C_6H_3(CH_3)_3.$$

Analogamente agli idrocarburi della serie alifatica, gli idrocarburi aromatici si ottengono per distillazione dei sali di calcio degli acidi aromatici con calce sodata. Abbiamo detto sopra come si ottenga il benzene dal benzoato di calcio.

Gli idrocarburi superiori possono ottenersi colla sintesi di Fittig per trattamento di monobromobenzene e di un bromuro o ioduro alchilico con sodio:

$$\underset{\text{monobromobenzene}}{C_6H_5.Br} + \underset{\text{ioduro d'etile}}{I.C_2H_5} + 2\,Na \longrightarrow NaBr + NaI + \underset{\text{etilbenzene}}{C_6H_5.C_2H_5}.$$

Colla sintesi di Friedel e Crafts, in presenza di cloruro d'alluminio si ottiene, *solo dagli idrocarburi aromatici*, la eliminazione di una molecola di HCl fra gli idrocarburi stessi a un cloruro alchilico:

$$\underset{\text{benzene}}{C_6H_5.H} + Cl.CH_3 \longrightarrow HCl + \underset{\text{toluene}}{C_6H_5.CH_3}.$$

Dal catrame ottenuto dalla distillazione secca di sostanze organiche (carbon fossile, lignite, legno, ecc.) si ottengono molti composti aromatici (benzene, toluene, chinolina, naftalina, antracene, fenolo, ecc.).

In natura finalmente si trovano formati nel regno vegetale l'acido benzoico, l'acido salicilico, l'aldeide benzoica e molti altri composti derivati dal benzene.

Le proprietà fisiche dei principali omologhi superiori del benzene sono riassunte nel seguente specchio:

Nome	Formola	P. di ebull.	Peso specif.
Benzene	C_6H_6	80°,4	0,874 (a 20°)
Toluene	$C_6H_5.CH_3$	110°	0,869 (a 16°)
o-Xilene	$C_6H_4\begin{cases}CH_3 & (1)\\ CH_3 & (2)\end{cases}$	142°	0,893 (a 0°)
m-Xilene	$C_6H_4\begin{cases}CH_3 & (1)\\ CH_3 & (3)\end{cases}$	139°	0,881 (a 0°)
p-Xilene	$C_6H_4\begin{cases}CH_3 & (1)\\ CH_3 & (4)\end{cases}$	138°	0,880 (a 0°)
Mesitilene	$C_6H_3.(CH_3)_3$ (1,3,5)	164°	0,865 (a 14°)
Etilbenzene	$C_6H_5.C_2H_5$	136°	0,883 (a 0°)
Isopropilbenzene (o cumene)	$C_6H_5.CH.(CH_3)_2$	153°	0,866 (a 16°)
p-Metilisopropilbenzene (o cimene)	$C_6H_4\begin{cases}CH_3 & (1)\\ CH(CH_3)_2 & (4)\end{cases}$	175°	0,856 (a 20°)

Nomenclatura ufficiale dei composti aromatici. — Nei derivati aromatici (Congresso di Ginevra: 1892) e in tutti i composti che contengono una catena chiusa, tutte le catene laterali vengono considerate come gruppi costituenti:

C_6H_5–COH = Aldeide benzoica, diviene: *Benzène (o fène) metilale*
C_6H_5–COOH = Acido benzoico . » *Ac. benzène-carbonico (o carbossilico)*
C_6H_4.OH.COOH = Acido salicilico . » *Ac. o-ossibenzene-carbonico.*

Per numerare gli atomi di C del nucleo benzoico da 1 a 6, in un derivato polisostituito, si assegnerà l'indice 1 all'atomo di C collegato al carbonile, o in mancanza di esso al gruppo sostituente, nel quale l'atomo o gruppo legato direttamente al nucleo stretto ha il peso atomico meno elevato. Fissato il posto 1 si indicheranno successivamente gli indici dei gruppi seguendo l'ordine dei pesi crescenti degli atomi direttamente legati al nucleo. In caso d'identità di 2 atomi legati al nucleo; si considereranno gli altri atomi del gruppo classandoli secondo l'ordine dei loro pesi atomici.

80. **Prodotti di addizione e di sostituzione degli alogeni.** — Per azione del cloro e del bromo sugli idrocarburi aromatici, a seconda delle condizioni, si formano dei prodotti di addizione o dei prodotti di sostituzione. Alla luce solare diretta con eccesso di alogeni, ed a caldo si formano dal benzene i prodotti di addizione $C_6H_6Cl_6$, $C_6H_6Br_6$, sostanze solide e cristalline; alla luce diffusa al contrario (specialmente in presenza di iodio; $SbCl_3$, o $MoCl_5$) si formano prodotti di sostituzione C_6H_5Cl, $C_6H_4Cl_2$... fino a C_6Cl_6, che sono i più importanti. (Vedi pag. 514).

I prodotti di sostituzione del benzene con gli alogeni presentano in confronto agli alogenalchili una straordinaria stabilità, tanto che l'alogeno non può essere sostituito coll'ossidrile mediante gli alcali o l'ossido d'argento, nè col gruppo NH_2 mediante ammoniaca. I prodotti di sostituzione del toluene non mostrano tutti uguale comportamento. Alcuni di essi contengono l'alogeno unito solidamente come nel clorobenzene (per es. i *clorotolueni*) ed in essi l'alogeno sostituisce l'idrogeno del nucleo benzenico. Altri derivati invece si mostrano analoghi per comportamento agli *alogenalchili*, come il *cloruro di benzile* C_7H_7Cl. Si deve ritenere che in questo caso l'alogeno sia situato nella *catena laterale*, poichè per la sostituzione (assai facile) di Cl con OH si ottiene un vero e proprio alcol primario $C_6H_5.CH_2OH$; perciò la formula del *cloruro di benzile* è $C_6H_5.CH_2Cl$. Di più mentre i clorotolueni per ossidazione dànno acidi in cui è conservato inalterato l'alogeno ($C_6H_4Cl.CO_2H$) il cloruro di benzile dà *acido benzoico* $C_6H_5.CO_2H$.

Se gli omologhi superiori del benzene si fanno agire cogli alogeni a freddo ed alla luce diffusa o in presenza di iodio, l'*alogeno entra solo nel nucleo benzenico*, mentre a caldo o in presenza di luce solare diretta, *la sostituzione si ha prevalentemente nella catena laterale.*

Oltre a questi metodi di sintesi diretta, si preparano i derivati alogenici degli idrocarburi aromatici scaldando gli acidi alogenati con calce:

$$\underset{\text{ac. clorobenzoico}}{C_6H_4Cl.CO_2H} + CaO \longrightarrow CaCO_3 + \underset{\text{clorobenzene}}{C_6H_5Cl.}$$

I derivati iodurati si ottengono solo quando si elimini l'HI che si forma e che, come nei derivati alifatici, agisce in senso contrario.

Impareremo altri metodi per ottenere i derivati alogenati di questi idrocarburi dai *diazocomposti*. Intanto diamo, come al solito, uno specchio delle principali proprietà e della formola dei più importanti fra di essi.

Principali derivati alogenati degli idrocarburi aromatici

Formola	Nome		Punto di fusione	Punto di ebollizione	Peso specifico
C_6H_5Cl	Monoclorobenzene		— 45°	+ 132°	1,128 a 0°
$C_6H_4Cl_2$	*orto*-diclorobenzene	1:2	—	179°	1,3278 a 0°
	meta- »	1:3	—	172°	1,307 a 0°
	para- »	1:4	+ 53°	173°,7	1,526 a 21°
$C_6H_3Cl_3$	*v*-triclorobenzene	1:2:3	16°	218°	—
	as- »	1:2:4	63°	213°	1,574 a 10°
	s- »	1:3:5	54°	208°	—
$C_6H_2Cl_4$	*v*-tetraclorobenzene	1:2:3:4	46°	254°	—
	as- »	1:2:3:5	50°	246°	—
	s- »	1:2:4:5	137°	241°	1,734 a 10°
C_6HCl_5	pentaclorobenzene		86°	276°	1,842 a 10°
C_6Cl_6	esaclorobenzene (perclorobenzene)		226°	326°	1,569 a 236°
$C_6H_4Cl\ CH_3$	*o* clorotoluene	1:2	—	157°	1,088 a 15°
	m- »	1:3	—	156°	—
	p- »	1:4	+ 6°,5	160°	1,075 a 15°
$C_6H_5.CH_2Cl$	cloruro di benzile		— 49°	178°	1,113
$C_6H_5\ CHCl_2$	» » benzale (o di benzilidene)		— 16°	204°	1,295 a 16°
$C_6H_5CCl_3$	benzotricloruro		— 21°	213°	1,380 a 14°
C_6H_5Br	monobromobenzene		— 31°	+ 155°	1,517 a 0°
$C_6H_4Br_2$	*o*-dibromobenzene	1:2	7°,8	224°	2,003 a 0°
	m- »	1:3	6°,5	220°	1,955 a 20°
	p- »	1:4	+ 89°	219°	1,841 a 89°
$C_6H_3Br_3$	*v*-tribromobenzene	1:2:3	87°	—	—
	as- »	1:2:4	44°	275°	—
	s- »	1:3:5	120°	278°	—
C_6Br_6	esabromobenzene		> 315°	—	—
$C_6H_5.CH_2Br$	bromuro di benzile		liq.	198°	1,438 a 22°
$C_6H_4BrCH_3$	*o*-bromotuluene		—	182°	1,203 a 182°
	m- »		< 20°	184°,3	1,401 a 21°
	p- »		28°,5	185°,2	1,409 a 21°,5
C_6H_5I	iodobenzene		— 28°,5	180°	1,840 a 15°
$C_6H_4I_2$	*o*-diiodobenzene	1:2	27°	286°	—
	m- »	1:3	40°	285°	—
	p- »	1:4	129°	285°	—
$C_6H_5.CH_2I$	ioduro di benzile		241°	dec.	1,733 a 25°
C_6H_5F	Fluorobenzolo		— 41°,2	85°	1,0236 a 20°
$C_6H_4F_2$	*p*- difluorobenzolo	1:4	—	88°	1,11 —

81. **Acidi solfonici.** — Gli idrocarburi aromatici trattati con acido solforico concentrato o fumante formano con facilità *acidi solfonici*. Sono queste sostanze cristalline molto solubili in acqua, igroscopiche, che si possono separare dall'eccesso di acido solforico per mezzo di sali di calcio o di bario, che sono solubili, ovvero saturando la soluzione acquosa con NaCl. In tal caso per raffreddamento si separa il sale sodico, che viene poi decomposto con acidi minerali ed estratto con etere.

Gli acidi solfonici trattati con acido cloridrico ad alta temperatura o con vapore surriscaldato riproducono gli idrocarburi aromatici corrispondenti. Con PCl_5 dànno i relativi cloruri acidi (es.: $C_6H_5.SO_2.Cl$) che sono assai stabili all'azione dell'acqua, e con carbonato ammonico dànno le *solfoammidi* (es. $C_6H_5.SO_2.NH_2$) sostanze ben cristallizzate, solubili negli alcali. Con energici riducenti formano i *tiofenoli* (es.: $C_6H_5.SH$) e questi per ossidazione riproducono gli acidi solfonici (cfr. ossidazione dei mercaptani a pag. 436).

L'**acido benzensolfonico** si ottiene per azione dell'H_2SO_4 concentrato sul benzene:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5.SO_2.OH + H_2O.$$

Fonde a 50°, forma piccole tavole (con 1 ½ H_2O) deliquescenti all'aria ed i suoi sali di bario e di piombo sono solubili. È molto stabile e non si decompone neppure bollito con alcali ed acidi; con HCl a 150° o vapore surriscaldato rigenera benzene e acido solforico.

Fuso con alcali forma fenolo (v. questo). Con PCl_5 dà il *benzensolfocloruro*:

$$\underset{\text{ac. benzensolfonico}}{C_6H_5.SO_2.OH} + PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{benzensolfocloruro}}{C_6H_5.SO_2.Cl} + POCl_3 + HCl$$

olio che solidifica sotto 0°, fonde a 14°,5, bolle a 120° e con NH_3 forma la *benzensolfammide* $C_6H_5.SO_2NH_2$ in foglietto madreperlacee, sublimabile. Colle ammine primarie e secondarie forma solfammidi sostituite $C_6H_5.SO_2NHR$ e $C_6H_5.SO_2NRR'$. Le ammine terziarie non reagiscono e possono così esser separate dalle primarie e secondarie.

I tre acidi *o- m- p-* **toluensolfonici** $C_6H_4(CH_3).SO_2.OH$ si ottengono (con prevalenza del composto *para-*) analogamente dal toluene, come dallo xilene si ottengono gli **acidi xilensolfonici** $C_6H_3(CH_3)_2.SO_2OH$ spesso impiegati per il riconoscimento di questi idrocarburi a motivo della facilità di cristallizzare dei loro sali e delle loro solfammidi.

82. **Fenoli.** - ***Fenòlo o acido fenico*** $C_6H_5.OH$. — Questo composto è il prodotto della sostituzione di un ossidrile a uno degli atomi di idrogeno del benzene.

Si prepara artificialmente dal benzene, trattandolo con acido solforico; nel qual caso, come ora abbiamo detto, formasi acido benzensolfonico, di cui è facile ottenere il sale di potassio, o di calcio. Dal sale, per es., di potassio si ottiene agevolmente il fenolo fondendolo insieme con potassa caustica:

$$C_6H_5.SO_3K + KOH = C_6H_5.OH + K_2SO_3.$$

Il fenolo così ottenuto si può separare, acidulando il liquido per togliere via l'eccesso di potassa adoperata.

Il fenolo si prepara più comunemente raccogliendo i prodotti della distillazione del catrame che passano fra 160° e 200°. Si aggiunge al distillato potassa caustica: si forma allora un composto cristallino, che dicesi ***fenato potassico*** che si decompone facilmente coll'acido cloridrico: il fenolo precipita, quasi insolubile nell'acqua, e può depurarsi facendolo cristallizzare.

Il fenolo è solido, cristallizzato in aghi; fonde a 42°,5 e bolle a 183°. Non ha colore, se puro e di recente preparato; ma per azione della luce si colorisce di rossastro. Ha odore sgradevole, caratteristico; ha proprietà corrosive sulle materie animali ed è perciò potente veleno. Reagisce acido alle carte reattive: si discioglie in 15 parti di acqua, ed è molto più solubile nell'alcol e nell'etere.

Si combina con la potassa e con la soda, formando composti che possono paragonarsi agli alcolati ed in certo modo anche ai sali (es.: C_6H_5OK *fenato potassico*) ciò che gli valse il nome, che porta ancora di acido. Le sue proprietà acide sono però così deboli che i fenati sono decomposti dallo stesso acido carbonico.

Col percloruro di fosforo dà il cloruro corrispondente (*clorobenzene*) sostituendosi l'ossidrile col cloro:

$$C_6H_5.OH + PCl_5 \rightarrow C_6H_5.Cl + POCl_3 + HCl$$

dimostrando così di derivare dal benzene per sostituzione di un ossidrile ad un atomo di idrogeno di quell' idrocarburo; però resiste assai bene agli ossidanti senza acidificarsi. Difatti l'acido nitrico converte il fenolo in nitrofenolo — $C_6H_4(NO_2)OH$ e successivamente in *dinitro* e *trinitrofenolo*. L'acido solforico dà col fenolo acido fenolsolfonico $= C_6H_4(OH)SO_3H$.

Queste *funzioni* caratteristiche e intermedie fra alcol e acido gli meritarono un nome generico, quello di ***fenolo*** che ha comune con tutti gli altri composti aromatici che derivano da idrocarburi di questa serie per sostituzione di uno o più gruppi OH ad uno o più atomi di H, e che hanno con lui proprietà congeneri.

Gli alogeni e l'acido nitrico sostituiscono più facilmente l'idrogeno benzenico dei fenoli che non quello dei corrispondenti idrocarburi; così il fenolo si può precipitare quantitativamente anche in soluzione diluita mediante acqua di bromo allo stato di tribromofenolo $C_6H_2Br_3(OH)$.

Il fenolo ha proprietà antisettiche molto manifeste: è un coagulante dell'albumina, è caustico e venefico. Oggi è di uso molto generale come antifermentativo ed antisettico.

83. **Nitrofenoli e amminofenoli.** - ***Acido picrico*** $= C_6H_2(NO_2)_3PH$. Il fenolo somministra coll'acido nitrico varî prodotti di sostituzione. Con acido nitrico diluito e freddo si formano *o-* e *p-* nitrofenolo $C_6H_4(NO_2)(OH)$ (pos. 1 : 2 e risp. 1 : 4). Poca importanza hanno i dinitrofenoli. Il più noto e più importante dei nitrofenoli è l'*acido picrico* o trinitrofenolo OH : 1 ; NO_2 : 2 : 4 : 6, che si ottiene per azione dell'acido nitrico concentrato sul fenolo e su molte altre sostanze della serie aromatica.

La reazione avviene assai energicamente, ed è rappresentata dalla equazione seguente:

$$C_6H_5.OH + 3HNO_3 = 3H_2O + C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Si ottiene una massa gialla che poi si purifica per cristallizzazione, e che dicesi *trinitrofenolo*, per esprimere così la sua costituzione, o acido *picrico* per rammentare una delle sue proprietà caratteristiche che è la sua amarezza.

L'acido picrico cristallizza in prismi gialli; è poco solubile nell'acqua, e molto più nell'alcol e nell'etere. Fonde a 122°; e a temperatura poco superiore sublima. Riscaldato repentinamente o con adatti inneschi esplode. Venne adoperato come materia tintoria, avendo potere colorante veramente energico, che esercita specialmente sulle fibre e in genere sulle materie animali, ora è assai usato come esplosivo.

Ha reazione nettamente acida, e forma sali gialli fra i quali è molto conosciuto il *picrato di potassio* = $C_6H_2(NO_2)_3OK$, sale solubile, usato in medicina, ed in balistica, come materia esplosiva. I nitro-fenoli per riduzione divengono ***amminofenoli*** e rispettivamente *diamminofenoli*, *nitroamminofenoli*, ecc. Valgano gli esempi seguenti:

$C_6H_4.OH.NH_2$	$C_6H_3.OH.(NH_2)_2$	$C_6H_3.OH.NO_2.NH_2$	$C_6H_2.OH.(NH_2)_3$.
o- m- e p-amminofenolo	diamminofenoli	nitroamminofenoli	triamminofenoli

Gli amminofenoli hanno ancora proprietà basiche e formano sali assai stabili (specialmente i cloridrati).

84. Omologhi superiori del fenolo. — Gli omologhi del fenolo sono ad essi assai somiglianti nel comportamento, formano analoghi derivati e tutti hanno un odore caratteristico e proprietà antisettiche. Ossidando gli omologhi del fenolo si ottengono degli *ossiacidi*, cioè si ossida la catena laterale e restano intatti i gruppi fenolici.

I **cresoli** $C_6H_4(CH_3)OH$ od *ossitoluoli* sono contenuti nel catrame di legno e se ne possono separare per mezzo dei corrispondenti amminoderivati o degli acidi solfonici. Reagiscono con acqua di bromo come il fenolo.

Il *p-cresolo* $H_3C\langle\rangle OH$ è un prodotto di decomposizione dell'albumina, il suo dinitroderivato è materia colorante gialla.

I cresoli greggi in soluzioni saponose formano la *creolina* e il *lisolo* usati per disinfettanti.

Il **timolo** $CH_3\langle\rangle CH(CH_3)_2$ (con OH sull'anello) si trova nell'olio di timo (*Thymus serpyllum*) ed è assai impiegato in medicina. Forma cristalli monoclini o esagonali che fondano a 50°, ed hanno forte odore aromatico, caratteristico.

Il **carvacrolo** $CH_3\langle\rangle CH(CH_3)_2$ (con OH sull'anello) si trova nell'*Origanum hirtum* e si ottiene scaldando la canfora con iodio.

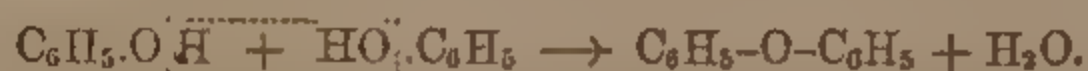
Il **xilenolo** $C_6H_3(CH_3)_2OH$ si trova nel creosoto di faggio.

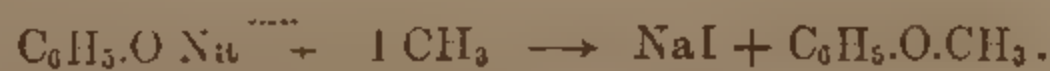
Il **cumenolo** $C_6H_2(CH_3)_3.OH$ (1 : 2 : 4 : 5) ottenuto artificialmente, forma aghi che fondono a 69° e bollono a 240°.

Ecco uno specchio delle proprietà dei più importanti fenoli monovalenti:

Formola	Nome	Punto di fusione	Punto di eboll.	Peso specifico
$C_6H_5.OH$	Fenolo (*ossibenzene*)	+ 42°,5	183°	1,039 a [illegible]°,5
$C_6H_4(CH_3)OH$	*o*-cresolo (*ossitoluolo*) 1.2	31°	185°	1,043 a 23°
	m- » » 1.3	4°	203°	1,035 a 13°,6
	p- » » 1.4	36°	198°	1,034 a 18°
$C_6H_3(CH_3)_2OH$	*o*-xilenolo-*v*-(1-2-*dimetil*-3-*ossibenz.*)	73°	213°	—
	» » *as*-(1-2- » -4- »)	65°	222°	—
	m- » *v*-(1-3- » -2- »)	49°	—	—
	» » *s*-(1-3- » -4- »)	25°	209°	1,036 a 0°
	» » *as*-(1-3- » -5- »)	63°	218°	—
	p- » —(1-4- » -2- »)	75°	209°	0,971 a 81°
$C_6H_4(C_2H_5).OH$	*o*-etilfenolo (1 *etil*-2-*ossibenzene*)	liq.	203°	1,037 a 0°
	m- » (1 » -3- »)	— 4°	214°	1,040 a 0°
	p- » (1 » -4- »)	+ 45°	215°	—
$(CH_3)_2CH.C_6H_3.CH_3.OH$	Carvacrolo (1-*metil*-4 *isopropil*-2 *ossibenzene*	0°,5	236°	0,979 a 20°
»	Timolo (1-*metil*-4 *isopropil*-3 *ossibenzene*	51°	232°	0,982 a 10°

Eteri dei fenoli. - *Eteri semplici.* - *Etere fenilico*: C_6H_5-O-C_6H_5. — Si può ottenere per azione di un disidratante (cloruro di zinco o di alluminio) sul fenolo:

$$C_6H_5.OH + HO.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5\text{–}O\text{–}C_6H_5 + H_2O.$$

Eteri misti. — Si ottengono per azione degli alogenalchili sui fenati alcalini ad es.: **Anisolo** = $C_6H_5.O.CH_3$ si ottiene per azione dell'ioduro di metile sul fenato di sodio:

$$C_6H_5.ONa + ICH_3 \longrightarrow NaI + C_6H_5.O.CH_3.$$

È liquido che bolle a 155°.

In maniera analoga si ottiene il **fenetolo** (*benzeneossietano*) $C_6H_5.O.C_2H_5$ liquido, che bolle a 17°, dotato di odore caratteristico.

Anisolo, fenetolo e omologhi sono liquidi neutri, molto stabili, che hanno comportamento analogo a quello degli eteri della serie alifatica.

Con gli idracidi a elevata temperatura (a differenza dell'etere fenilico) si scindono in fenoli e alogenalchili:

$$C_6H_5.O.CH_3 + HI \longrightarrow C_6H_5.OH + CH_3I.$$

L'anetolo $(CH_3O)C_6H_4.CH{=}CH.CH_3$ solido incoloro, di grato odore, si trova nell'olio di ricino.

85. **Fenoli bivalenti e polivalenti.** — Come esistono alcoli bivalenti e polivalenti, altrettanto si verifica per i fenoli quando l'ossidrile entra più volte nel benzene e nei suoi omologhi. Si formano (analogamente ai fenoli monovalenti) dagli acidi solfonici specialmente per fusione con potassa; molti fenoli polivalenti sono riduttori energici.

I tre *diossibenzeni* $C_6H_4(OH)_2$ sono i seguenti:

$$C_6H_4\begin{matrix}<OH \ (1)\\ <OH \ (2)\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}<OH \ (1)\\ <OH \ (3)\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}<OH \ (1)\\ <OH \ (4).\end{matrix}$$

Pirocatechina — Resorcina — Idrochinone

La **pirocatechina** ottenuta dalla resina della *Mimosa catechu* (catechina), fusa con potassa, è sostanza che cristallizza in prismi corti incolori, rombici, sublimabili, solubili in acqua, alcool ed etere. Il suo etere monometilico $C_6H_4(OH)(OCH_3)$ è il **guaiacolo**, componente importante del catrame del legno di faggio ed impiegato in medicina. Anche dal guaiacolo si ottiene la pirocatechina per azione di HI. La pirocatechina è, come quasi tutti i fenoli polivalenti, instabile in soluzione alcalina; la soluzione acquosa si colora in verde con cloruro ferrico e poi in violetto con poca ammoniaca.

La **resorcina** si può ottenere anch'essa da alcune resine (*Asa foetida*) con potassa, e dall'acido *m*-fenolsolfonico e da altri *m*-derivati per fusione con potassa. Forma prismi o tavole rombiche che facilmente imbruniscono all'aria, solubili in acqua, alcol ed etere; col cloruro ferrico dà colorazione violetto-scura. È usata anche in farmacia: con acido nitroso e con anidride ftalica forma sostanze coloranti di cui parleremo.

L'**idrochinone** si ottiene per ossidazione dell'anilina col miscuglio cromico ed anche per riduzione del chinone (v. questo). Forma fogliette monocline o prismi esagonali sublimabili e facilmente solubili. Bolle a 285°. L'ammoniaca la colora in rosso bruno, gli ossidanti lo trasformano in chinone. È usato in fotografia per le sue proprietà riducenti come sviluppatore.

Con acetato di piombo la pirocatechina dà un precipitato bianco, la resorcina non precipita e l'idrochinone solo per aggiunta di ammoniaca.

Dei **diossitolueni** — $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ citeremo l'*orcina* 1 : 3 : 5 che si trova in molti licheni e si può preparare sinteticamente dal toluolo. Forma prismi di sapore dolcigno, che arrossano facilmente e con $FeCl_3$ si colora in violetto azzurro.

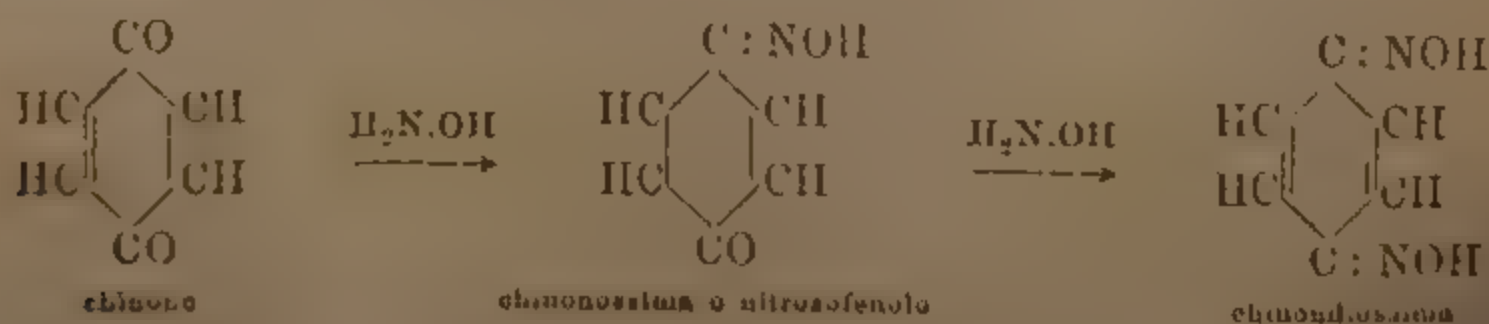
L'*omopirocatechina* 1 : 3 : 4 : di cui l'etere metilico o *creosolo* $C_6H_3(CH_3)(O.CH_3)(OH)$ si trova nel catrame di faggio ed è analogo al guaiacolo.

Il più importante dei **fenoli trivalenti** è il **pirogallolo** $C_6H_3(OH)_3$ (1, 2, 3 *triossibenzene*) detto comunemente acido pirogallico, di cui parliamo in seguito (vedi sostanze tanniche). I suoi isomeri sono la *fluoroglucina* (1 : 3 : 5 = *s*), che si forma per fusione di varie resine con potassa (grandi prismi effluorescenti, che sublimano indecomposti, e fondono a 218° e l'*ossidrochinone* (1 : 2 : 4 = *as*), che si forma per fusione dell'idrochinone con potassa. Sono probabilmente fenoli polivalenti la *quercite* e l'*inosite* $C_6H_{12}O_6$ e la *pinite* $C_7H_{14}O_6$.

86. Chinoni e composti affini.

— Il **chinone** o *benzochinone* $C_6H_4O_2$ si forma ossidando l'idrochinone con acido cromico. Gli altri isomeri dell'idrochinone (diossibenzeni) non formano con gli ossidanti chinone.

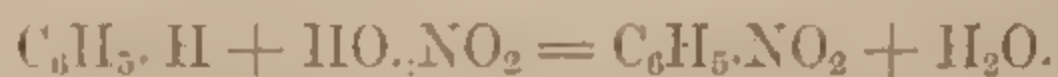
È un composto giallo, che cristallizza in aghi o prismi, che fondono a 116°; sublimabile, poco solubile in acqua fredda, con odore caratteristico pungente. Il chinone si forma anche per ossidazione di molti derivati dell'anilina e del fenolo della *serie para*. I riducenti lo trasformano in idrochinone e perciò esso agisce come ossidante. Esso contiene due carbonili (CO) in posizione *para*, come si deduce dal fatto che con idrossillammina dà prima una *chinonossima* poi la *chinondiossima*:

```
       CO                          C:NOH                         C:NOH
  HC/    \CH     H2N.OH       HC/     \CH      H2N.OH       HC/     \CH
  HC\    /CH    ------->      HC\     /CH     ------->      HC\     /CH
       CO                           CO                          C:NOH
    chinone             chinonossima o nitrosofenolo        chinondiossima
```

Ha due doppie legature perchè la sua soluzione in benzene addiziona solo 4 atomi di bromo: forma del pari il *tetraclorochinone* $C_6Cl_4O_2$. Il gruppo $= C_6H_4 =$ tetravalente =C< >C= che esiste nel chinone ed in molti derivati, dicesi gruppo *chinoide*. Lo spostamento dei doppi legami nel passaggio da idrochinone a chinone si spiega coi concetti esposti a pag. 512 e seg.

Sono omologhi superiori del chinone il **toluochinone** $C_6H_3(CH_3)O_2$; lo **xilochinone** $C_6H_2(CH_3)_2O_2$, il **timochinone** $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)O_2$, ecc. Si possono dunque con conseguente spostamento e parziale eliminazione di doppie legature nel nucleo benzenico.

87. Nitroderivati degli idrocarburi aromatici. Si ottengono facilmente trattando gli idrocarburi aromatici e i loro derivati con HNO_3 concentrato, e anche più facilmente in presenza di H_2SO_4, che assorbe l'acqua che si forma.

Il ***nitrobenzene*** $C_6H_5.NO_2$ si forma con riscaldamento, introducendo a poco per volta il benzene nell'acido nitrico fumante o mescolandolo con un miscuglio di acido nitrico e solforico. La reazione che esprime la sua formazione è la seguente:

$$C_6H_5.H + HO.NO_2 = C_6H_5.NO_2 + H_2O.$$

È liquido di color giallo vivo, con forte odore di mandorle amare, poco solubile nell'acqua. Fonde a $+ 3^{\circ}.6$ bolle a 209°, è conosciuto in commercio col nome di *essenza di mirbano* ed è la materia prima per la fabbricazione dell'anilina, benzidina, chinolina e di alcuni esplosivi.

I suoi omologhi superiori sono liquidi o solidi, per lo più gialli, di densità superiore a quella dell'acqua, solubili in alcol, etere ed acido acetico, quasi insolubili nell'acqua.

Distillano inalterati e sono volatili col vapor d'acqua. Nella maggior parte dei nitroderivati il gruppo *nitro* (NO_2), che si trova nel nucleo, è molto solidamente unito e non è sostituibile con altri gruppi.

Ecco uno specchio dei più importanti nitroderivati del benzene e dei suoi omologhi:

Formola	Nome	Posto dei gruppi		Punto di fusione	Punto di ebolliz.
		alchilici	nitro		
$C_6H_5NO_2$	Nitrobenzene	—	—	$+3^{\circ},6$	209°
$C_6H_4(NO_2)_2$	*o*-dinitrobenzene	—	1.2	117°	319°
	m- »	—	1.3	90°	302°
	p- »	—	1.4	172°	299°
$C_6H_3(NO_2)_3$	*sim*-trinitrobenzene	—	1.3.5	122°	—
	as- »	—	1.2.4	$57^{\circ},5$	—
$C_6H_4)CH_3.NO_2$	*o* nitrotoluene	1	2	$-9^{\circ}(-4^{\circ})$	218°
	m- »	1	3	$+16^{\circ}$	230°
	p- »	1	4	54°	230°
$C_6H_5.CH_2NO_2$	1-Nitrotoluene (fenil-nitrometano)	1	1	liq.	226°
$C_6H_5.CH.N.OH$ \O/	Isofenilnitrometano	1	1	84°	—
$C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$	Dinitrotoluene	1	2.4	70°	—
$C_6H_3(CH_3)_2NO_2$	*o*-nitroxilene	1.2	4	29°	258°
	m- »	1.3	4	2°	246°
	p- »	1.4	2	liq.	240°
$C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2$	Dinitro-*m*-xilene	1.3	2.4	82°	—
»	»	1.3	4.6	93°	—
$C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$	Trinitro-*m*-xilene	1.3	2.4.6	182°	—

Numerosissimi sono poi i derivati nitroalogenati, (cloro- bromo- e iodio nitrobenzeni) e omologhi superiori, che non possono esser descritti in un trattato elementare.

88. Ammine aromatiche. - *Anilina* $C_6H_5NH_2$. — L'anilina, *fenilammina* o *ammidobenzene*, ottenuta nel 1826 per distillazione dell'*indaco* (in spagnuolo detto *anil*), si prepara artificialmente, dal nitrobenzene trattato con agenti riduttori. Ponendo a reagire il nitrobenzene con acido cloridrico e limatura di ferro, l'idrogeno nascente che si svolge riduce il nitrobenzene, convertendolo in anilina, ossia operando la conversione del gruppo NO_2 in NH_2:

$$C_6H_5.NO_2 + 6\,H \longrightarrow C_6H_5.NH_2 + 2\,H_2O.$$

È questa la reazione, che si mette a profitto anche per la preparazione in grande di questo composto.

L'anilina è un liquido senza colore, ha aspetto oleoso, bolle a 184°, e solidifica a — 8°. Rifrange fortemente la luce ed ha odore particolare, nauseante, acre. Si scioglie male nell'acqua e molto bene nell'alcol, nell'etere, negli olî grassi e negli olî essenziali.

Ha la costituzione di una ammina, e come tutti i composti analoghi ha proprietà basiche e forma cogli acidi sali bene determinati; reagendo con gl'ioduri alchilici può formare ammine secondarie e terziarie. Per es.:

$$C_6H_5.NH_2 + C_2H_5I = \underset{\text{feniletilammina}}{C_6H_5.NH.C_2H_5} + HI.$$

Ossidando l'anilina col bicromato potassico e coll'acido solforico si ottiene un bel color violetto, che è il primo dei colori dell'anilina, che sia stato messo in commercio come sostanza colorante artificiale. Coll'ipoclorito di calcio si ottiene una colorazione rossa fugace, che passa all'azzurro: invece col cloruro di rame si produce una colorazione nera. Diremo in seguito di altre materie coloranti, che si preparano da questa sostanza.

L'anilina è il primo termine di una serie di composti che si ottengono sostituendo l'idrogeno degli idrocarburi aromatici col radicale NH_2. Analogamente a quanto accade per le ammine della serie grassa, le ammine aromatiche hanno carattere basico e possono essere *primarie*, *secondarie* e *terziarie*; si hanno inoltre *basi quaternarie*:

$C_6H_5\,NH_2$	$(C_6H_5)_2NH$	$(C_6H_5)_3N$	$(C_6H_5)N(CH_3)_3OH$
Anilina (ammina primaria)	Difenilammina (ammina secondaria)	Trifenilammina (ammina terziaria)	Idrato di trimetilfenilammonio (base quaternaria)

Per distinguere le ammine primarie dalle secondarie e terziarie servono le reazioni coll'acido nitroso, come per quelle della serie grassa (v. pag. 439).

Le ammine primarie oltre che per riduzione dei nitroderivati si possono ottenere scaldando a 300° i fenoli (meglio i nitrofenoli) con cloruro di zinco ammoniacale:

$$C_6H_5.OH + NH_3 \longrightarrow C_6H_5.NH_2 + H_2O.$$

I termini superiori si possono ottenere per sintesi scaldando ad elevata temperatura l'anilina con alogeno-alchili:

$$\underset{\text{anilina}}{C_6H_5NH_2} + CH_3Cl = \underset{\text{cloridrato di toluidina}}{C_6H_4(CH_3)NH_2.HCl}.$$

Il gruppo NH_2 può entrare anche nelle catene laterali e così aumenta i casi di isometria.

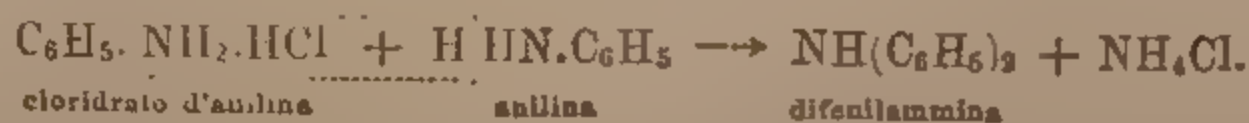
Le ammine aromatiche sono liquidi incolori, che bollono a temperatura elevata, oppure solidi e posseggono un odore caratteristico. Hanno proprietà basiche molto più deboli delle ammine alifatiche di modo che non rendono azzurra la carta di tornasole e formano cogli acidi sali che, per parziale idrolisi hanno reazione acida. Il carattere negativo del gruppo C_6H_5 è causa di ciò; tanto è vero che le ammine terziarie aromatiche (*trifenilammina*) non si combinano più cogli acidi. Anche l'anilina, come il fenolo, dà con acqua di bromo il tribromoderivato corrispondente.

Tra gli acidi *ammminosolfonici* è specialmente importante il composto *para*-(1:4) noto col nome di **acido solfanilico** = $C_6H_4(NH_2)SO_2OH$ perchè ottenuto scaldando l'anilina con acido solforico fumante. Si presenta in forma di laminette rombiche (con H_2O) poco solubili in acqua, che sfioriscono all'aria.

Dall'anilina e dagli omologhi per trattamento cogli acidi all'ebollizione, si hanno le corrispondenti **anilidi**; esse sono ammidi in cui un atomo d'idrogeno del gruppo ammidico è stato rimpiazzato dal gruppo fenilico. Così per esempio facendo bollire l'anilina con acido acetico si ottiene l'*acetanilide*, nota in farmacia col nome di *antifebbrina*:

$$\underset{\text{anilina}}{C_6H_5.NH}\,\boxed{H + HO}\,\underset{\text{acido acetico}}{.OC.CH_3} \longrightarrow \underset{\text{acetanilide}}{C_6H_5.NH.OC.CH_3} + H_2O.$$

Le ammine aromatiche secondarie si ottengono scaldando i cloridrati delle ammine primarie colle ammine libere:

$$\underset{\text{cloridrato d'anilina}}{C_6H_5.NH_2.HCl} + \underset{\text{anilina}}{H\,HN.C_6H_5} \longrightarrow \underset{\text{difenilammina}}{NH(C_6H_5)_2} + NH_4Cl.$$

La difenilammina è assai impiegata nell'analisi chimica, perchè in soluzione solforica dà per minime traccie di acido nitrico, o nitroso, una intensa colorazione azzurra. Come le ammine della serie grassa anche le ammine aromatiche secondarie dànno coll'acido nitroso le *nitrosoammine*:

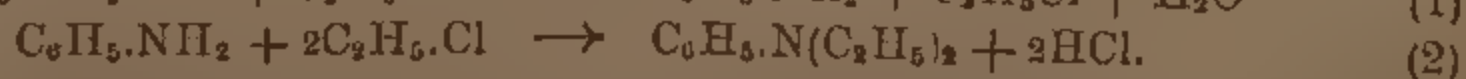
$$\underset{\text{metilanilina}}{C_6H_5N\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown CH_3\end{matrix}} + HO.NO \longrightarrow \underset{\text{nitrosometilanilina}}{C_6H_5.N\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown CH_3\end{matrix}} + H_2O.$$

Questo derivato nitroso per moderata riduzione dà la corrispondente *idrazina*, per più energica riduzione si riottiene l'ammina secondaria.

La *trifenilammina* $(C_6H_5)_3N$ si ottiene per azione del sodio e del bromobenzolo sulla difenilammina. Abbiamo già detto che non ha carattere basico.

La dimetilanilina $C_6H_5.N(CH_3)_2$ è la più importante delle ammine terziarie miste, *alifatico-aromatiche*, che si possono preparare per azione degli alogenalchili sull'anilina e sui suoi omologhi. Si ottengono più comunemente scaldando il cloridrato di anilina con alcol, nel qual caso possiamo ritenere che il cloruro alchilico che si forma, reagisca coll'anilina:

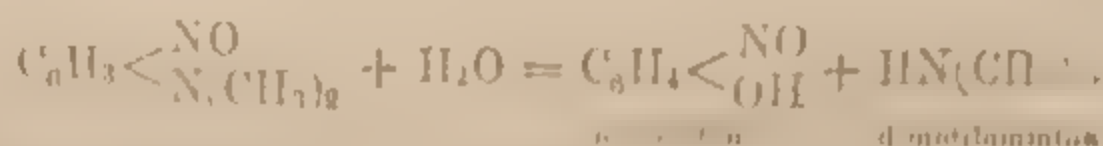
$$C_6H_5.NH_2.HCl + C_2H_5.OH \longrightarrow C_6H_5.NH_2 + C_2H_5Cl + H_2O \qquad (1)$$

$$C_6H_5.NH_2 + 2C_2H_5.Cl \longrightarrow C_6H_5.N(C_2H_5)_2 + 2HCl. \qquad (2)$$

La dimetilanilina e le altre dialchilammine posseggono la rimarchevole proprietà di avere l'atomo di idrogeno in posizione *para* molto mobile, ossia facilmente sostituibile da altri gruppi, talchè coll'acido nitroso dànno (a differenza delle ammine terziarie alifatiche) nitrosoammine:

$$\underset{\text{dimetilanilina}}{(CH_3)_2N\langle\;\rangle H} + HO.NO \longrightarrow \underset{p\text{-nitrosodimetilanilina}}{(CH_3)_2N\langle\;\rangle NO} + H_2O.$$

Per ossidazione (con permanganato) il gruppo NO si converte in NO_2 con [illegible] sodimetilanilina si scinde in dimetilammina e *nitrosofenolo*

$$C_6H_4<^{NO}_{N(CH_3)_2} + H_2O = C_6H_4<^{NO}_{OH} + HN(CH_3)_2$$

nitrosofenolo — dimetilammina

Ecco uno specchio delle più importanti ammine aromatiche:

Formula	Nome	Punto di fusione	Punto di eboll.	Peso specifico
$C_6H_5.NH_2$	Anilina (*amminobenzene*)	— 8°	183°	1,024 a 16°
$C_6H_4(CH_3).NH_2$	*o*-Toluidina (*amminotoluene*)	liq.	197°	0,999 a 20°
	m- » »	»	199°	0,998 a 25°
	p- » »	[illegible]	198°	—
$C_6H_3(CH_3)_2.NH_2$	*o*-Xilidina *vic*-(1 2 *dimetil* 3 *amminobenz.*)	liq.	223°	0,991 a 15°
	o- » *asim*-(1 2 » 4- »)	49°	226°	1,076 a 17°
	m- » -*vic*-(1-3 » -2- »)	liq.	216°	—
	m- » *asim*-(1 3 » -4- »)	»	212°	0,918 a 25°
	m- » -*sim*-(1 3 » -5- »)	»	220°	0,972 a 15°
	p- » —(1-4 » -2- »)	15°,5	213°	0,980 a 15°
$C_6H_4(C_2H_5).NH_2$	*p*-amminoetilbenzene (1-*etil*-4-*ammino*-)	— 5°	216°	0,975 a 22°
$C_6H_2(CH_3)_3.NH_2$	Mesidina (1-3-5-*trimetil*-2-*amminobenz.*)	liq.	230°	—
»	Pseudocumina (1 2 4- » -5- »)	68°	235°	—
$C_6H_4(NH_2)_2$	*o*-Fenilendiammina	102°	252°	—
	m- »	63°	287°	—
	p- »	147°	267°	—
$(C_6H_5)_2NH$	*Difenilammina*	54°	310°	—
$C_6H_3(NH_2)_3$	*Triamminobenzeni*	103°	330°	—

89. Prodotti intermediarî di riduzione dei nitroderivati. — Abbiamo visto come per azione dell'idrogeno nascente (acido + metallo) il nitrobenzene forma l'anilina ed in genere ogni nitroderivato dà l'ammina corrispondente. In soluzione alcalina invece e con moderata riduzione, il passaggio è graduale e può essere così rappresentato:

1. Nitroderivato $C_6H_5.NO_2$ $O_2N.C_6H_5$ (nitrobenzene) 2 mol.
2. Azossiderivato $C_6H_5N{-}N.C_6H_5$ (con ponte O) (azossibenzene)
3. Azoderivato $C_6H_5.N{=}N.C_6H_5$ (azobenzene)
4. Idrazoderivato $C_6H_5.NH{-}NH.C_6H_5$ (idrazobenzene)
5. Amminoderivato $C_6H_5.NH_2$ $H_2N.C_6H_5$ (anilina) 2 mol.

L'azossibenzene si ottiene per ebollizione del nitrobenzene con potassa alcolica o per ossidazione dell'anilina con $KMnO_4$. Cristalli di color giallo-pallido fondenti a 36°. Riscaldato con H_2SO_4 concentrato dà ossiazobenzene.

$$C_6H_5{-}N{-}N{-}C_6H_5 \ (\text{con ponte O}) \longrightarrow C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.OH$$

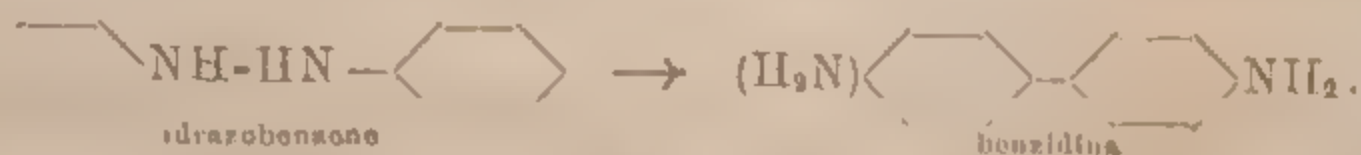
azossibenzene — ossiazobenzene

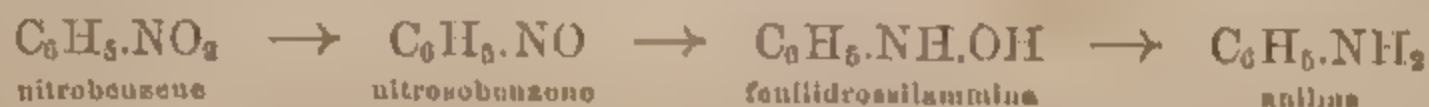
L'azobenzene si ottiene per riduzione del nitrobenzene in soluzione alcalina con [illegible]. Cristalli rosso arancio con p. fus. 68°, p. eb. 295°.

L'idrazobenzene si ottiene riducendo con polvere di zinco e potassa alcoolica l'azobenzene. Cristallizza in [illegible] che fondono a [illegible]. Per ossidazione anche spontaneamente all'aria riproduce l'azobenzene.

Gli acidi energici si trasformano in benzidina, che è un derivato del difenile:

$$C_6H_5-NH-HN-C_6H_5 \longrightarrow (H_2N)C_6H_4-C_6H_4NH_2.$$

idrazobenzene — benzidina

La riduzione dei nitroderivati può effettuarsi anche per elettrolisi e risulta dagli studi di Gattermann, Haber ed Elbs, che i prodotti principali, che se ne ottengono in soluzione acida, sono i seguenti:

$$\underset{\text{nitrobenzene}}{C_6H_5.NO_2} \longrightarrow \underset{\text{nitrosobenzene}}{C_6H_5.NO} \longrightarrow \underset{\text{fenilidrossilammina}}{C_6H_5.NH.OH} \longrightarrow \underset{\text{anilina}}{C_6H_5.NH_2}$$

mentre in soluzione alcalina alcoolica si hanno due reazioni secondarie, e cioè il nitrosobenzene formatosi prima, reagisce colla fenilidrossilammina, che si forma da questo, generando:

$$C_6H_5.NO + C_6H_5.NH.OH = C_6H_5.N\underset{O}{-}N.C_6H_5 + H_2O.$$

L'azossibenzene viene poi ulteriormente ridotto e dà l'idrazobenzene, che reagendo col nitrobenzene ancora indecomposto forma azobenzene e azossibenzene. Con una tensione agli elettrodi di 1,5 Volta si hanno nitrosobenzene e fenilidrossilammina; per ottenere l'anilina occorre una tensione assai maggiore.

90. **Diazoderivati.** — Diconsi composti diazoici o diazoderivati quelli che contengono il gruppo $-N_2-$ (ossia $-N=N-$) legato ad un radicale organico. Mentre i derivati della serie alifatica si hanno solo per eccezione e non hanno alcuna pratica importanza (eccetto l'*etere diazoacetico*), [1] quelli della serie aromatica scoperti da Griess nel 1860 si ottengono regolarmente dalle ammine aromatiche primarie ed hanno grande importanza nell'industria dei colori d'anilina.

Hantzsch ha diviso tutti i composti diazoici in due gruppi principali:

1°. Composti della formola $Ar\text{-}\overset{}{\underset{\underset{N}{|||}}{N}}\text{-}X$ o *sali di diazonio*, che hanno caratteri simili ai sali di ammonio.

(Con Ar (*arile*) si indicano i radicali aromatici come il fenile ed i suoi omologhi, con X un residuo acido qualunque).

2°. I veri *composti diazoici* coi due atomi di azoto trivalenti $Ar-N=N-X$, che hanno carattere di azoderivati e si possono presentare in due forme stereisomere.

---

[1] L'etere diazoacetico fu ottenuto da Curtius per azione dell'acido nitroso sull'etere etilico della glicolla:

$$\underset{\text{etere della glicolla}}{C_2H_5.O.CO.CH_2.NH_2} + NO.OH \longrightarrow \underset{\text{etere diazoacetico}}{C_2H_5.O.CO.CH\langle{}^{N}_{N}|} + 2\,H_2O$$

è olio giallo, di odore caratteristico, che esplode per riscaldamento.

a) Derivati *sindiazoici* della forma:

$$\begin{matrix} Ar & N \\ X & N \end{matrix}$$

che sono assai instabili e possono essere isolati difficilmente.

b) Derivati *antidiazoici* della forma:

$$\begin{matrix} Ar & N \\ & N-X \end{matrix}$$

che sono assai stabili.

I composti di diazonio hanno di per sè poca importanza ed ordinariamente non vengono isolati. Presentano invece il massimo interesse per gli svariati composti che da essi possono ottenersi.

Si preparano i composti di diazonio per azione dell'acido nitroso sulle ammine aromatiche:

$$\underset{\text{cloridrato d'anilina}}{C_6H_5.NH_2.HCl} + NO.OH = \underset{\text{cloruro di fenildiazonio}}{C_6H_5-N_2-Cl} + 2H_2O.$$

La preparazione si eseguisce aggiungendo cautamente una soluzione contenente una grammimolecola di nitrito di sodio a una soluzione acquosa del sale dell'ammina, contenente un equivalente di acido libero, raffreddando il tutto con ghiaccio onde impedire la decomposizione del composto formatosi.

Si può anche trattare l'ammina in soluzione di acido solforico concentrato con acido nitroso, oppure lasciare agire il nitrito di amile, o di etile sulla soluzione alcolica dell'ammina in presenza di un acido minerale.

Ci si limita per lo più a preparare le soluzioni, sebbene con speciali cautele possano ottenersi anche allo stato solido, però estremamente esplosivi.

Dicesi **diazotare** il trasformare gli amminocomposti in diazoderivati.

La conducibilità dei sali di diazonio negli acidi dimostra che essi sono dissociati come i sali ammonici, si conoscono inoltre il cloroplatinato di diazonio $(C_6H_5.N_2Cl)_2PtCl_4$ ed il cloroaurato $(C_6H_5\,N_2.Cl)AuCl_3$, perciò si deve ammettere che in questi sali esista un atomo di azoto pentavalente come nei sali ammonici. Trattando il cloruro di fenildiazonio con ossido d'argento si ottiene l'*idrato di fenildiazonio* $C_6H_5.N_2.OH$ conosciuto solo in soluzione. Ha soluzione fortemente alcalina ed è incoloro; a differenza degli alcali però in presenza di KOH concentrata lascia separare il composto $C_6H_5.N_2.OK$. Ora non essendo possibile ammettere che un composto di natura nettamente basica possa fungere anche da acido debole, si ammette che in soluzione acquosa intervenga un equilibrio fra l'idrato di fenildiazonio e l'idrato diazobenzolo, da cui proverrebbero i sali alcalini, che sarebbero sindiazotati:

$$\underset{\text{idrato di fenildiazonio}}{\begin{matrix} C_6H_5-\overset{}{N}-OH \\ \ddot{N} \end{matrix}} \rightleftarrows \underset{\text{idrato di sindiazobenzolo}}{\begin{matrix} C_6H_5-N \\ HO\text{-}\ddot{N} \end{matrix}} \xrightarrow{KOH} \underset{\text{sindiazotato potassico}}{\begin{matrix} C_6H_5-N \\ KO\,\ddot{N} \end{matrix}}$$

Reazioni dei composti diazoici. — Nei composti diazoici si arriva in diversi modi a eliminare il gruppo N_2 allo stato di azoto libero; in tal caso esso viene rimpiazzato da un gruppo sostituente, che si attacca con una valenza al nucleo del benzene.

a) Riscaldando la soluzione acquosa di un sale di diazonio si sostituisce N_2 con OH e si forma un fenolo:

$$C_6H_5\,N_2.Cl + HOH \longrightarrow C_6H_5.OH + N_2 + HCl.$$

b) Bollendo un sale di diazonio con alcol si ha la sostituzione di N_2 con un gruppo ossialchilico $-O\,C_nH_{2n+1}$:

$$C_6H_5.N_2\,HSO_4 + C_2H_5OH \longrightarrow C_6.H_5\,O\,C_2H_5 + N_2 + H_2SO_4.$$

c) La sostituzione del gruppo N_2 con l'idrogeno avviene (però in certi casi soltanto) egualmente per azione dell'alcol sui sali di diazonio; contemporaneamente l'alcol viene ossidato ad aldeide:

$$\underset{\text{cloruro di p-nitrodiazobenzene}}{NO_2.C_6H_4.N_2.Cl} + C_2H_5.OH \longrightarrow NO_2.C_6H_5 + N_2 + HCl + \underset{\text{aldeide acetica}}{C_2H_4O.}$$

d) Si può ottenere la sostituzione del gruppo N_2 cogli alogeni trattando il cloruro di diazonio col cloruro rameoso in HCl concentrato (Sandmeyer), ovvero con polvere di rame (Gattermann) od anche con $CuCl_2$ e iposolfito sodico (Angeli): $C_6H_5.N_2.Cl = C_6H_5.Cl + N_2$.

Il cloruro rameoso e la polvere di rame agiscono cataliticamente.

La sostituzione con bromo si ottiene aggiungendo a una soluzione acida di solfato di fenildiazonio, bromuro di potassio e polvere di rame.

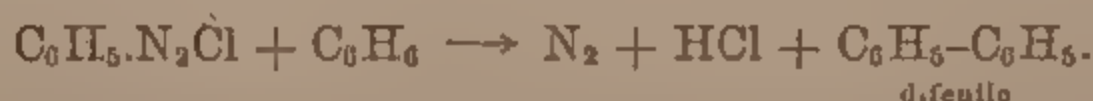
La sostituzione con iodio, si ha direttamente per aggiunta di una soluzione lievemente scaldata di ioduro potassico.

e) Si può sostituire $-N_2-$ col gruppo $-CN$ trattando i sali di diazonio con KCN in presenza dei composti ramici:

$$C_6H_5.N_2.Cl + KCN \longrightarrow \underset{\text{benzonitrile}}{C_6H_5.CN} + N_2 + KCl.$$

Per semplice saponificazione dei nitrili così ottenuti si possono preparare gli acidi aromatici.

f) Il cloruro di diazobenzene secco, trattato con benzene dà il difenile:

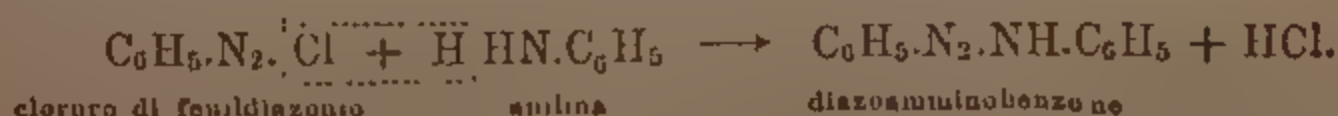
$$C_6H_5.N_2Cl + C_6H_6 \longrightarrow N_2 + HCl + \underset{\text{difenile}}{C_6H_5\text{–}C_6H_5.}$$

g) Colle ammine terziarie i sali di diazonio dànno pure degli amminoazoderivati con collegamento in posizione para:

$$C_6H_5.N_2Cl + \underset{\text{dimetilanilina}}{C_6H_5N(CH_3)_2} \longrightarrow HCl + \underset{\text{p-dimetilamminoazobenzene}}{C_6H_5N{=}N\text{–}C_6H_4.N(CH_3)_2.}$$

h) Coi fenoli in presenza di alcali i sali di diazonio formano ossiazobenzeni, che sono sostanze coloranti:

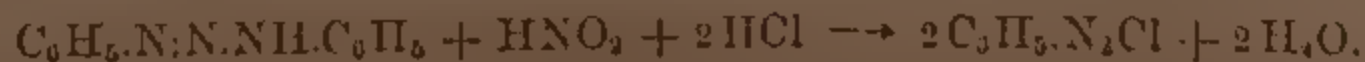
$$C_6H_5.N_2.Cl + C_6H_5.OH \longrightarrow \underset{\text{ossiazobenzene}}{C_6H_5.N{=}N.C_6H_4(OH)} + HCl.$$

Aggiungendo alle soluzioni dei sali di diazonio delle ammine primarie o secondarie (per es. cloridrato di anilina) si ottengono sostanze contenenti il gruppo $-N{=}N-NH-$, che vengono dette **diazoamminoderivati.** Sono sostanze cristalline gialle, che non si combinano cogli acidi:

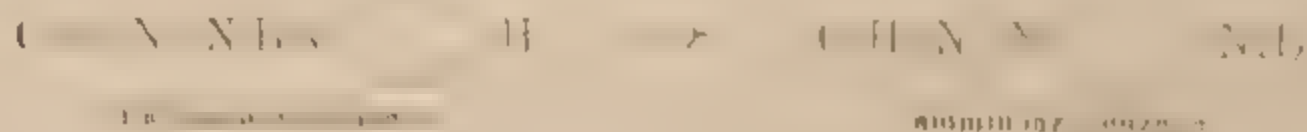
$$\underset{\text{cloruro di fenildiazonio}}{C_6H_5.N_2.Cl} + \underset{\text{anilina}}{H\,HN.C_6H_5} \longrightarrow \underset{\text{diazoamminobenzene}}{C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5} + HCl.$$

La separazione del composto formatosi si ottiene con soluzione satura di acetato sodico. I diazoamminoderivati si ottengono anche per azione dell'acido nitroso sull'anilina: si può ammettere che in tale reazione si formi prima l'idrato di diazobenzene e questo si combini con un'altra molecola di anilina.

1. $C_6H_5NH_2 + HNO_2 \longrightarrow C_6H_5.N_2.OH + H_2O.$
2. $C_6H_5.N_2.OH + H\,HN.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.N{=}N\text{-}HN.C_6H_5 + H_2O.$

I diazoammino-composti per trattamento con HNO_2 in soluzione acida dànno sali di diazonio:

$$C_6H_5.N{:}N.NH.C_6H_5 + HNO_2 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,C_6H_5.N_2Cl + 2\,H_2O.$$

Facilmente poi si trasformano negli *ammino-azoderivati*.

$$C[illegible]N-NH[illegible]H \rightarrow C[illegible]H-N[illegible]NH_2$$

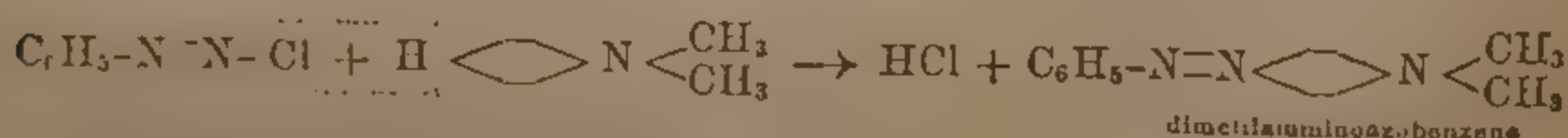
[illegible] amminoazo[illegible]

La reazione si effettua scaldando a bagno maria la soluzione di diazoamminobenzene con cloridrato d'anilina

91. **Sostanze coloranti azoiche.** — Un numero assai grande di composti diazoici contenente diversi gruppi NH_2, possiede spiccato carattere di sostanze coloranti. Com'è noto non basta che una sostanza sia colorata per essere colorante, bisogna per possedere questa proprietà che possa fissarsi stabilmente sulle fibre.

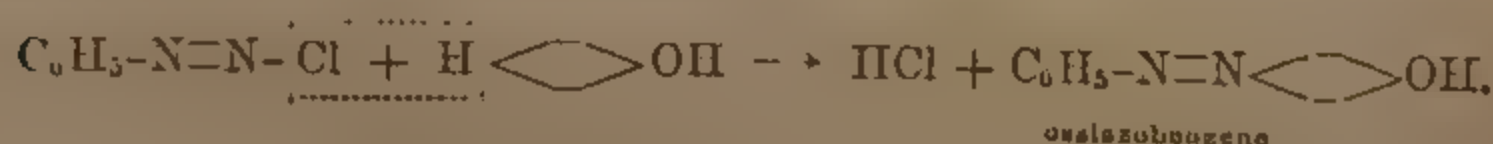
Alcune sostanze si fissano sulle fibre animali ed anche sulle vegetali per semplice contatto e sono dette **colori sostantivi**; altre invece si fissano sulle fibre vegetali solo dopo che queste siano state trattate con speciali sostanze dette **mordenti**.

Quest'ultimi sono per lo più sali di basi deboli, come per es. acetato di alluminio, sali ferrici, sali di stagno, od anche acidi come il tannino. Si è riconosciuto che le sostanze colorate debbono questa loro proprietà ad un gruppo atomico speciale, quale $-N=N-$, NO_2, etc. detto **cromoforo**; non diventano però coloranti fino a che non contengono un secondo gruppo detto **auxocromo** quale NH_2, OH, HSO_3. I coloranti azoici si ottengono per azione del cloruro di diazonio sulle ammine aromatiche e sui fenoli. Questa reazione è detta **copulazione** e si eseguisce per la preparazione dei derivati ossiazoici, facendo cader lentamente la soluzione ben fredda del cloruro di fenil-diazonio sopra la soluzione alcalina del fenolo e dell'acido fenolsolfonico. Per la preparazione degli amminoazoderivati si mescola la soluzione acquosa del cloruro di diazonio con un sale dell'ammina aromatica. In entrambi i casi si determina la precipitazione con NaCl. Così colla dimetil-anilina si ottiene il dimetilamminoazobenzene.

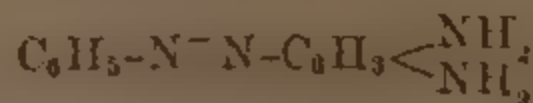
$$C_6H_5-N=N-Cl + H\langle\rangle N<^{CH_3}_{CH_3} \rightarrow HCl + C_6H_5-N=N\langle\rangle N<^{CH_3}_{CH_3}$$

dimetilamminoazobenzene

Col fenolo si ottiene ossiazobenzene:

$$C_6H_5-N=N-Cl + H\langle\rangle OH \rightarrow HCl + C_6H_5-N=N\langle\rangle OH.$$

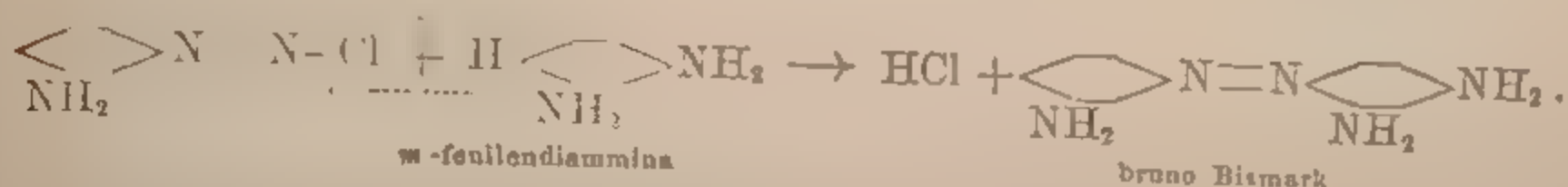
ossiazobenzene

Il 1° ha reazione basica, il 2° ha reazione acida. L'atomo di H che reagisce nella copulazione è sempre quello in posizione *para*. Se quest'atomo è stato sostituito da un altro gruppo, la formazione del colore, non avviene od è incompleta. I più semplici coloranti azoici sono gialli, cristallizzati, sono solubili in acqua, solubili in alcol. Per la introduzione dei gruppi *alchilici* od *arilici*, ed in generale coll'aumentare del peso molecolare, il colore passa all'arancio, rosso, violetto, bleu. Con H_2SO_4 concentrato si ottengono i derivati solfonici pur essi energici coloranti.

La *crisoidina* è diamminoazobenzene:

$$C_6H_5-N=N-C_6H_3<^{NH_2}_{NH_2}$$

e si ottiene dal cloruro di fenildiazonio ($C_6H_5-N=N-Cl$) colla metafenilendiammina. Il cloridrato, cristallizzato in rosso, colora direttamente in giallo la lana e la seta, le fibre vegetali solo per azione di un mordente. Il *bruno Bismark* è triamminoazobenzene, e si ottiene dalla metafenilendiammina dia-

zotando un gruppo NH_2, e trattando il prodotto con una seconda molecola di base:

$$\underset{NH_2}{C_6H_4}{>}N{=}N{-}Cl + H{-}\underset{NH_2}{C_6H_3}{-}NH_2 \longrightarrow HCl + \underset{NH_2}{C_6H_4}{-}N{=}N{-}\underset{NH_2}{C_6H_3}{-}NH_2.$$

m-fenilendiammina — bruno Bismark

Si può utilizzare questa reazione per ricercare i nitriti nelle acque. Infatti nell'acqua contenente nitriti acidulata con H_2SO_4, dà colla metafenilendiammina una colorazione bruna dovuta alla formazione di bruno di Bismark. L'*eliantina* o *arancio metile*, si ottiene facendo agire sull'acido diazobenzensolfonico (ottenuto per diazotazione dell'acido solfanilico) il cloridrato di dimetilanilina:

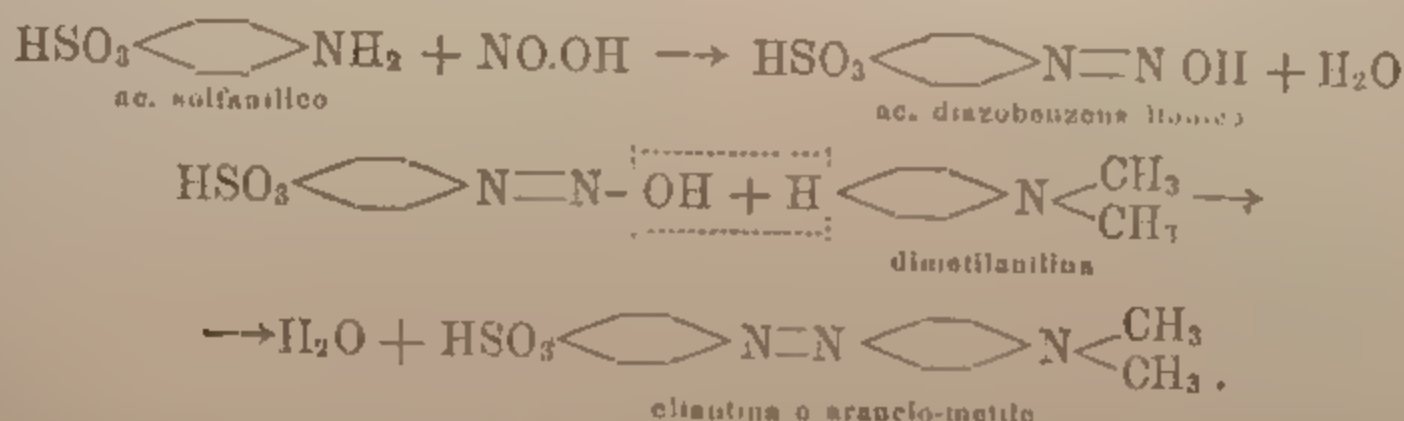
$$HSO_3{-}C_6H_4{-}NH_2 + NO.OH \longrightarrow HSO_3{-}C_6H_4{-}N{=}N\,OH + H_2O$$

ac. solfanilico — ac. diazobenzensolfonico

$$HSO_3{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}OH + H{-}C_6H_4{-}N{<}^{CH_3}_{CH_3} \longrightarrow$$

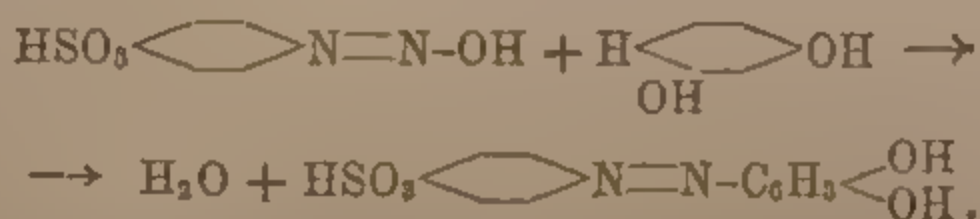
dimetilanilina

$$\longrightarrow H_2O + HSO_3{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}N{<}^{CH_3}_{CH_3}.$$

eliantina o arancio-metile

Questa sostanza, poco usata come materia colorante, è rossa in presenza di acidi, gialla in presenza di alcali e viene assai impiegata come indicatore.

Il *giallo resorcina* o acido diossiazobenzensolfonico si prepara copulando la resorcina con acido diazobenzensolfonico:

$$HSO_3{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}OH + H{-}C_6H_3(OH){-}OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_2O + HSO_3{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_3{<}^{OH}_{OH}.$$

Per energica riduzione i coloranti diazonici si decompongono in ammino derivati, con rottura del doppio legame. Questa reazione si presta assai bene per la determinazione della loro costituzione.

Idrazine. — La più importante delle idrazine aromatiche è la *fenilidrazina* il cui cloridrato si ottiene facilmente riducendo i sali di diazonio con una soluzione cloridrica di cloruro stannoso:

$$C_6H_5.N_2.Cl + 4\,H \longrightarrow C_6H_5.HN.NH_2\,HCl.$$

cloridrato di fenilidrazina

Si può anche preparare trattando il sale di diazonio con un solfito alcalino, con che si ottiene un *diazosolfonato*:

$$C_6H_5.N_2.Cl + Na_2SO_3 \longrightarrow C_6H_5N{=}N.SO_3Na + NaCl. \quad (1)$$

diazobenzosolfonato sodico

Questo vien ridotto con polvere di Zn + acido acetico e il prodotto che se ne ottiene (*fenilidrazinsolfonato sodico*) per ebullizione con HCl elimina il gruppo solfonico:

$$C_6H_5N{=}N.SO_3Na + 2\,H \longrightarrow C_6H_5.NH{-}NH.SO_3Na. \quad (2)$$

fenilidrazinsolfonato sodico

$$C_6H_5.NH{-}NH.SO_3Na + H_2O \longrightarrow C_6H_5.NH.NH_2 + NaHSO_4. \quad (3)$$

fenilidrazina

La fenilidrazina è liquido incoloro, oleoso, che imbrunisce all'aria, fonde a + 17°,5, bolle a 241° ed è poco solubile in acqua. Con forti riducenti forma anilina e ammoniaca. Dà reazioni caratteristiche colle aldeidi e chetoni (pag. 461).

93. **Composti metallorganici aromatici.** — Anche i radicali degli idrocarburi aromatici (*arile*) possono unirsi ai metalli. I composti che così si formano sono però molto meno numerosi e importanti dei corrispondenti composti della serie alifatica. Solo il magnesio, il mercurio, lo stagno e il piombo formano composti arilmetallici.

Il magnesio agisce sul bromobenzolo come sugli alogenalchili formando il composto $C_6H_5.MgBr$, che è noto solo in soluzione.

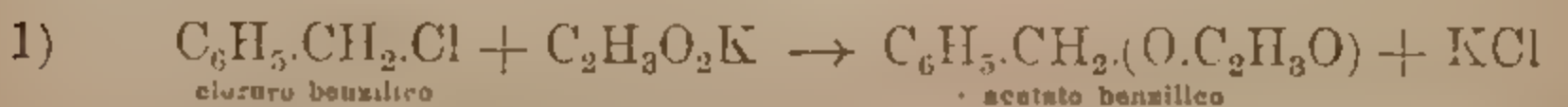
Il *mercurio fenile* $Hg(C_6H_5)_2$ si ottiene per azione dell'amalgama di sodio sul bromobenzene. È una sostanza solida cristallina, stabile all'aria.

Riscaldando acetato di mercurio col benzene a 110° si ottiene l'*acetato di mercurio fenile* $C_6H_5.Hg.O.CO.CH_3$.

93. **Derivati benzoici.** - ***Alcol benzilico*** $= C_6H_5CH_2.OH$. — Come il cloruro di benzile è isomero col toluene monoclorato, così l'alcol benzilico è isomero col cresolo.

Si prepara l'alcol benzilico secondo il metodo del prof. Cannizzaro, che primo l'ottenne (1851), dal cloruro benzilico con acetato di potassio, e poi con potassa caustica; ecco le due reazioni successive:

$$1)\quad \underset{\text{cloruro benzilico}}{C_6H_5.CH_2.Cl} + C_2H_3O_2K \rightarrow \underset{\text{acetato benzilico}}{C_6H_5.CH_2.(O.C_2H_3O)} + KCl$$

$$2)\quad \underset{\text{acetato benzilico}}{C_6H_5CH_2.(O.C_2H_3O)} + KOH \rightarrow C_2H_3O_2.K + \underset{\text{alcol benzilico}}{C_6H_5.CH_2.OH.}$$

L'alcol benzilico ha tutte le proprietà generali di un alcol; è liquido e bolle a 206°.

Ossidato coll'acido nitrico fornisce l'aldeide benzoica:

$$C_6H_5CH_2.OH + O \rightarrow C_6H_5.COH + H_2O.$$

Coll'acido cromico l'ossidazione è più energica e si forma addirittura acido benzoico:

$$C_6H_5.CH_2OH + O \rightarrow C_6H_5.CO.OH + H_2O.$$

Aldeide benzoica $= C_6H_5.OH$. — L'aldeide benzoica o *benzaldeide*, rappresentata dalla formola ora indicata, esiste in natura nella essenza di mandorle amare, che si forma, come abbiamo detto, dalla scomposizione dell'amigdalina per azione della emulsina:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O \rightarrow HCN + C_6H_5.COH + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Anche la sintesi dell'aldeide benzoica è dovuta al Cannizzaro, che la ottenne partendo dal toluene nel modo sopra indicato (cioè ossidando l'alcol benzilico) e poi per via opposta potè dall'aldeide benzoica tornare all'alcol benzilico come viene espresso dalla equazione:

$$\underset{\text{aldeide benzoica}}{2\,C_6H_5.COH} + KOH \rightarrow \underset{\text{benzoato potassico}}{C_6H_5.CO.OK} + \underset{\text{alcol benzilico}}{C_6H_5.CH_2.OH.}$$

Questo comportamento cogli alcali è caratteristico delle aldeidi aromatiche.

L'aldeide benzoica è un liquido incoloro, molto rifrangente, dotato di grato odore, di sapore forte, e può esser venefica, per l'acido

cianidrico che quasi sempre l'accompagna, se fu ottenuta dall'amigdalina, mentre di per se stessa sarebbe a piccole dosi innocua. Bolle a 179°; all'aria si ossida spontaneamente formando acido benzoico. Come tutte le aldeidi, forma una combinazione cristallina col bisolfito sodico.

Il suo vapore scaldato al calore rosso si scompone in ossido di carbonio e benzene, giusta l'equazione:

$$C_6H_5.COH \rightarrow C_6H_6 + CO.$$

Col cloro dà origine al ***cloruro di benzoile*** $= C_6H_5.CO.Cl$, liquido di odore pungente, che bolle a 194°.

Acido benzoico $= C_6H_5.CO.OH$. — Il cloruro di benzoile a contatto dell'acqua produce acido benzoico:

$$C_6H_5.CO.Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5.CO.OH + HCl.$$

L'acido benzoico può considerarsi anche come acido fenilformico: infatti l'acido formico è $= HCO.OH$; e sostituendo H col fenile (C_6H_5) si ha: $C_6H_5.CO.OH$.

Esiste in molte resine e balsami naturali, sopratutto nel *benzoino*; dal quale, infatti, si ottiene scaldandolo in una capsula e raccogliendo l'acido benzoico che si sublima, in un cono di carta grossa che si sovrappone. Si prepara poi dal *benzoino* (*resina benzoe*), anche per ebollizione con latte di calce: il benzoato di calcio, che in tal modo si forma, trattasi con acido cloridrico; e così si precipita in massa cristallina l'acido benzoico, che poi si purifica con cristallizzazione dell'acqua bollente.

Si prepara anche dalla sua aldeide, come vedemmo, con potassa.

Si ottiene più comunemente dall'orina degli erbivori domestici dove esiste l'acido ippurico (vedi pag. seg.) ed industrialmente per azione del cloro sul toluene (si forma $C_6H_5.CCl_3$) e successiva ebollizione con latte di calce.

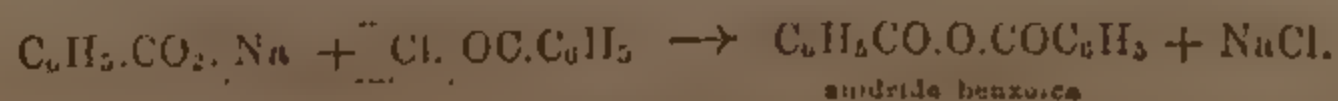
L'acido benzoico è bianco, cristallizzato in aghi. Fonde a 120° e sublima a 140°; bolle a 250°; è poco solubile nell'acqua fredda; solubile assai nell'acqua calda e nell'alcol. Con pentacloruro di fosforo forma cloruro di benzoile.

Riscaldato fortemente allo stato di vapore, si dissocia in anidride carbonica e benzene:

È acido monobasico, e forma sali coi metalli, ed eteri cogli alcoli.

I benzoati alcalini sono solubili, e conservano un poco l'odore che suol avere spesso l'acido benzoico. I sali ferrici precipitano dai benzoati solubili benzoato di ferro rosso, insolubile.

Derivati dell'acido benzoico. — **L'anidride benzoica** si ottiene per azione di un benzoato alcalino sul cloruro di benzoile:

$$C_6H_5.CO_2.Na + Cl.OC.C_6H_5 \rightarrow \underset{\text{anidride benzoica}}{C_6H_5CO.O.COC_6H_5} + NaCl.$$

Bollita con acqua riproduce l'acido benzoico.

La **benzanilide** $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$ si prepara facendo agire a poco a poco una [illegible] e cloruro di benzoile sull'anilina.

La **benzammide** $C_6H_5.CO.NH_2$, si ottiene per azione dell'ammoniaca sul cloruro di benzoile. È sostanza cristallizzata, che fonde a [illegible]. In ragione del carattere elettronegativo del radicale C_6H_5CO, la benzammide possiede la proprietà di avere gli atomi di idrogeno del gruppo NH_2 sostituibili dai metalli.

Acido ippurico $C_9H_9NO_3$. — Ingerendo acido benzoico o un benzoato, si **trova anche nelle nostre orine acido ippurico.**

Questo acido esiste normalmente, come è ben noto, nelle orine delle vacche e dei cavalli, da cui si ottiene precipitato mediante acido cloridrico concentrato.

Esso è acido *benzoilamminacetico*, ossia *benzoilglicocolla*, come lo dimostra il modo di sua formazione (per sintesi) dalla glicocolla col cloruro di benzoile:

$$\begin{array}{l} CH_2NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + C_6H_5.CO.Cl \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\,NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CO.OH \end{array} + HCl.$$

L'acido ippurico è quindi un derivato dell'acido benzoico.

È bianco, cristallizzato in prismi, poco solubile a freddo; molto più a caldo e nell'alcol. Riscaldato si scompone, e sublimasi allora acido benzoico, mentre si sente un odore grato dovuto al *benzonitrile* o *cianuro di fenile* ($C_6H_5.CN$) che insieme si forma.

Sono omologhi dell'acido benzoico:

Gli **acidi toluici** $C_6H_4(CH_3)COOH$ che si ottengono per ossidazione dei corrispondenti xiloli con acido nitrico diluito.

L'**acido fenilacetico** $C_6H_5CH_2.COOH$, che si ottiene trattando il cloruro di benzile con KCN e saponificando il cianuro di benzile.

Gli **acidi xilici** $C_6H_3(CH_3)_2COOH$, che hanno poca importanza e ricordano le proprietà dell'acido benzoico.

Tra gli acidi aromatici sono assai importanti alcuni che hanno una catena laterale non satura, e specialmente l'**acido cinnamico** — C_6H_5-CH $CH.CO_2H$, che si trova nel balsamo del Perù e del Tolù, come anche nello *storace*. Forma aghi o prismi, molto solubili in acqua calda, che fondono a 133° e bollono a 300°. Esso dà derivati di sostituzione coi gruppi NO_2 (*acidi nitrocinnamici*) ed NH_2 (*ac. amminocinammici*) e produce sali, eteri, ecc.

L'aldeide cinnamica $C_6H_5.CH{=}CH.COH$ è il costituente principale della *essenza di cannella*.

94. Composti salicilici. — In natura trovasi la *salicina* (pag. 496), glucoside della corteccia del salice, da cui si ottiene la *saligenina*, che è l'ossiderivato dell'alcol benzilico, ed ha per formola: $C_6H_4{<}^{OH}_{CH_2OH}$.

Dalla saligenina con processi di ossidazione, ora divenuti comuni Raffaele Piria [1] ottenne (1837-

[1] **Raffaello Piria** nato il 20 agosto 1813 a Scilla di Calabria fu professore di chimica dapprima nell'Università di Pisa e poi in quella di Torino fino alla sua morte (1865). Il Piria non solo è stato il primo grande chimico italiano dell'epoca moderna; ma il suo nome va ricordato fra i maggiori ricercatori che contribuirono allo sviluppo della chimica organica. Egli arricchì questo ramo della scienza di nuovi mezzi d'indagine fra i quali è notevole il suo metodo per ottenere le aldeidi aromatiche per distillazione dei sali di calcio degli acidi corrispondenti, con formiato di calcio. Scrisse anche un pregevolissimo *Trattato di chimica inorganica*, ebbe allievi che salirono a grande fama tra i quali il Cannizzaro (v. pag. 98) e Tassinari detto il principe degli analisti italiani.

1819) l'*aldeide salicilica*: $C_6H_4<^{OH}_{COH}$, isomera dell'acido benzoico, e l'*acido salicilico* $= C_6H_4<^{OH}_{CO.OH}$, che è l'acido *o*-ossibenzoico.

L'acido salicilico è oggi sostanza molto conosciuta, e si prepara per via sintetica dal fenato di sodio con l'anidride carbonica:

$$\underset{\text{fenato sodico}}{C_6H_5ONa} + CO_2 \rightarrow \underset{\text{salicilato di sodio}}{C_6H_4<^{OH}_{CO.ONa}}.$$

È bianco, cristallizzato in prismi. Poco solubile nell'acqua fredda, molto più nell'acqua bollente, nell'alcol e nell'etere. È usato in farmacia insieme ai suoi sali alcalini (specialmente salicilato di sodio) per la sua azione antireumatica; è antisettico e tale proprietà è conservata nei suoi derivati. Il *salolo (salicilato di fenile* $= C_6H_4(OH).CO.OC_6H_5$) è pure assai usato per queste sue proprietà. L'*aspirina* (acido acetilsalicilico $= CH_3.CO.O.C_6H_4.CO_2H$) è pure medicamento notissimo.

Sono isomeri dell'acido salicilico l'ac. *m-ossibenzoico*, che si ottiene dall'acido *metasolfonbenzoico* per fusione con potassa, e l'*ac. p-ossibenzoico*. L'etere metilico di quest'ultimo $= C_6H_4(O.CH_3)CO_2H$ è detto *acido anisico*, perchè si ottiene anche per ossidazione dall'essenza d'anici.

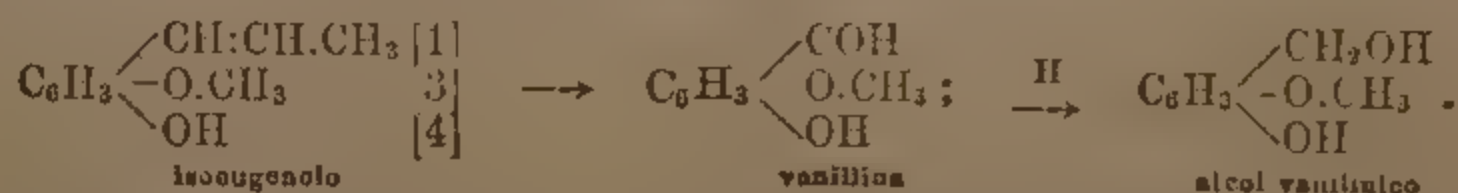
Fra gli acidi fenolici bivalenti citeremo l'*acido protocatechico* $C_6H_3(CO_2H)(OH)_2$ (1:3:4), che si ottiene da molte resine (*catecù, benzoino, kino*) per fusione con alcali. Un suo omologo $= C_6H_2(CH_3)(CO_2H)(OH)_2$ è detto **acido orsellico** e il suo etere eritrico si trova in alcuni licheni V. *eritrite*, pag. 487.)

Fra i derivati e gli omologhi della saligenina e dell'aldeide salicilica citeremo l'*alcol* e l'*aldeide anisica*:

$$\underset{\text{alcol anisico}}{C_6H_4<^{CH_2OH\ [1]}_{O.CH_3\ [4]}}; \qquad \underset{\text{aldeide anisica}}{C_6H_4<^{COH\ [1]}_{O.CH_3\ [4]}}$$

che si trovano nei prodotti d'ossidazione dell'anetolo (essenza d'anici), e l'*alcol vanilinico* e la *vanillina*.

Quest'ultima assai diffusa nelle piante specialmente nei baccelli di vainiglia a cui dà l'aroma; è sostanza bianca, che cristallizza in aghi odorosi. Thiemann la preparò artificialmente per ossidazione dell'isoeugenolo, costituente dell'*essenza di garofani* $= C_6H_3.(OH)(O.CH_3)(CH:CH.CH_3)$.

$$\underset{\text{isoeugenolo}}{C_6H_3\begin{cases} CH:CH.CH_3 & [1] \\ O.CH_3 & [3] \\ OH & [4] \end{cases}} \longrightarrow \underset{\text{vanillina}}{C_6H_3\begin{cases} COH \\ O.CH_3 \\ OH \end{cases}} ; \xrightarrow{H} \underset{\text{alcol vanilinico}}{C_6H_3\begin{cases} CH_2OH \\ O.CH_3 \\ OH \end{cases}}.$$

Acido gallico $= C_7H_6O_5 = C_6H_2.(HO)_3COOH.[3, 4, 5]$. — Esiste bell'e formato nella noce di galla, nella corteccia del melograno, ecc.

Si prepara anche sinteticamente dall'acido biiodo-*p*-ossibenzoico $= C_6H_2I_2.OH.CO.OH$.

$$C_6H_2I_2.OH.CO.OH + 2\,KOH = 2\,KI + C_6H_2(OH)_3CO.OH.$$

Da questa sintesi emerge che l'acido gallico è l'acido triossibenzoico; perchè 3 ossidrili sostituiscono 3 H nella molecola dell'acido benzoico. I tre ossidrili occupano le posizioni 3 : 4 : 5.

L'acido gallico cristallizza in aghi sericei e contiene una molecola di acqua di cristallizzazione; è solubile nell'acqua e più facilmente nell'alcol. Riduce i sali d'oro e d'argento e riceve perciò impiego nella fotografia, ha sapore astringente e acidetto. Si comporta come acido monobasico, ma essendo anche fenolo trivalente, può dar luogo a 4 serie di combinazioni in qualche modo simili ai sali.

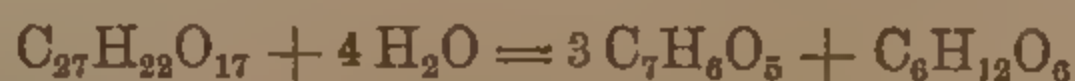
Riscaldato sopra 200° perde CO_2 e si converte in un altro prodotto detto pirogallolo o *acido pirogallico*, $C_6H_3(OH)_3$ che abbiamo già detto essere un fenolo trivalente e ha la proprietà, se è unito a KOH, di assorbire rapidamente l'ossigeno libero.

95. **Tannino o acido tannico.** — Il tannino si ricava dalle galle di quercia, dal sommacco, dal castagno, dalla corteccia di quercia, ecc.; è polvere amorfa, senza colore o appena giallastra, molto astringente, e assai facilmente solubile nell'acqua. Bollendo lungamente il tannino con acidi diluiti si può ottenere l'acido gallico.

Anche il tannino scaldato sopra 200° si converte in acido pirogallico. Dà origine a tre serie di sali, tra i quali hanno qualche importanza i tannati di ferro, insolubili e di colore nero-azzurro, formando essi la base del vecchio e buono inchiostro comune. Il tannino precipita molti sali metallici, l'amido, gli alcaloidi, ecc.

Il tannino si combina facilmente e completamente colla pelle degli animali, trasformandola in una sostanza imputrescibile detta *cuoio*. È questo il principale impiego industriale del tannino e degli estratti tannici o sostanze tannanti.

Secondo alcuni il tannino sarebbe un glucoside e come tale con gli acidi si scinderebbe in acido gallico e glucosio:

$$C_{27}H_{22}O_{17} + 4\,H_2O = 3\,C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_6$$

mentre da altri si considera come digallico:

$$C_{14}H_{10}O_9 = (OH)_3.C_6H_2.CO_2.C_6H_2(OH)_2CO_2H.$$

A dir vero, sono diversi i tannini conosciuti, ed alcuni sono vere anidridi dell'acido gallico, altri sono probabilmente glucosidi. Sono composti analoghi al tannino, l'acido *caffè-tannico* (estratto dal caffè), il *chinotannico* (dalla china), il *catecutannico* (dal catecù), e altri molti.

Cenni sulla concia delle pelli. — Il tannino, sotto forma di *estratto* delle diverse sostanze sopra ricordate, viene principalmente impiegato per la *concia* delle pelli. È noto che la pelle degli animali, se non viene sottoposta alla concia si dissecca in una massa dura, cornea, che quando è umida imputridisce facilmente. Se invece la pelle è stata saturata di tannino, rimane pieghevole e non imputridisce; essa prende allora il nome di *cuoio* o *corame* ed è adatto agli svariati usi che tutti conoscono (calzature, cinghie, valigeria, ecc.)

La pelle consta di tre strati: dell'*epidermide* della *cute* e dello *strato grasso*; per la preparazione del cuoio serve soltanto la *cute*; gli altri due strati debbono venir allontanati. A questo scopo le pelli vengono sospese in acqua corrente; per tal modo l'epidermide e lo strato grasso cominciano ad imputridire e possono venir facilmente staccati con appositi coltelli. Strati alterni delle pelli così preparate e di corteccie di quercia, foglie di sommacco, od altro materiale da

concia, vengono distese in larghi truogoli ripieni di acqua; dopo 6-8 settimane le pelli vengono passate in un secondo recipiente contenente materiale conciante più fresco e più concentrato. Il processo si ripete più volte a seconda della grossezza della pelle e per pelli molto grosse può durare più di due anni. — Con processi accelerati moderni la concia può però esser terminata in 6-8 settimane. Per la *concia al cromo* recentemente assai sviluppata non si impiega il tannino, ma un bagno di bicromato potassico ed acido cloridrico, a cui segue un bagno riduttore di tiosolfato sodico. — Si può anche impiegare un sol bagno alcalino di ossicloruro di cromo [$Cr_2(OH)_5Cl$] e cloruro sodico, o altri preparati speciali.

Non è provato che il tannino si combini alle sostanze proteiche della pelle, è però molto probabile dato che gli altri processi con cui il tannino è sostituito alterano notevolmente la costituzione di quella.

Industria del tannino o delle sostanze tannanti. — Le numerose applicazioni accennate pel tannino come materia conciante e per tintoria, sostanze coloranti ed inchiostri, hanno fatto sviluppare rapidamente questa industria in Italia. Sorta da quindici anni, ha ormai raggiunto un tale sviluppo da esportare una notevole quantità di prodotti.

Come materie prime si impiegano: La scorza delle diverse specie di quercia (*Q. pedunculata*, *Q. cerris*, *Q. suber*), la scorza e il legno del castagno, la foglia del sommacco, ecc. La importazione degli estratti tannanti nel 1905 fu in Italia q.[li] 33077 per un valore di L. 1.526.618 e l'esportazione q.[li] 163.815 per un valore di 4.615.450. Oltre a questi è importante l'esportazione di alcune materie prime per questa industria e specialmente del sommacco (foglie) prodotto in Sicilia, di cui l'esportazione raggiunge il valore di circa 6 milioni annui.

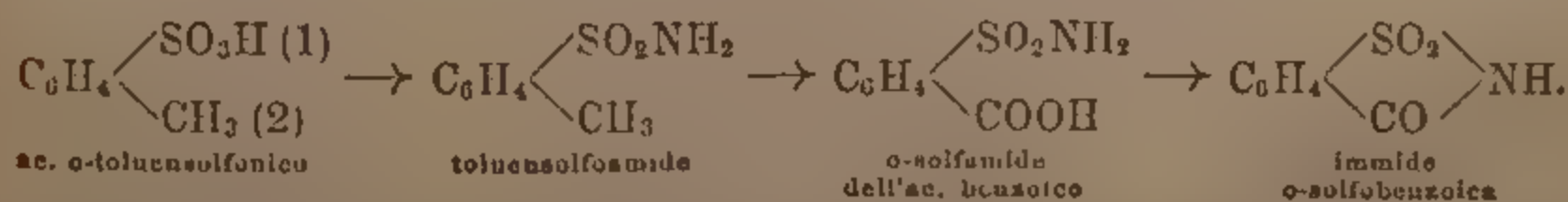
Altri acidi aromatici. — Oltre agli acidi appartenenti alla serie aromatica qui sopra ricordati, ed agli acidi solfonici che abbiamo ricordato come derivati dei fenoli, delle ammine aromatiche, ecc. dobbiamo far menzione di altri acidi assai importanti.

Gli *acidi alogensolfonici*, di cui sono esempio gli acidi (*o*-, *m* e *p*-) bromobenzensolfonici e che fusi con potassa dànno la *resorcina*.

Degli *acidi amminobenzensolfonici*, abbiamo ricordato il derivato *para* od acido solfanilico che si ottiene dall'anilina (v. questa). L'acido *o-toluensolfonico* si ottiene dal toluene trattato con H_2SO_4 insieme all'isomero *para*.

La solfoammide dell'acido *ortotoluensolfonico* ossidata con permanganato, cangia il CH_3 in carbossile e dà la *o-solfammide* dell'acido benzoico; questa perde per riscaldamento una molecola d'acqua e dà l'immide dell'ac. o-solfobenzoico:

$$C_6H_4\begin{cases}SO_3H\ (1)\\CH_3\ (2)\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}SO_2NH_2\\CH_3\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}SO_2NH_2\\COOH\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}SO_2\\CO\end{cases}NH.$$

ac. o-toluensolfonico — toluensolfoamide — o-solfamide dell'ac. benzoico — immide o-solfobenzoica

Questa immide dell'acido *o-solfobenzoico* ha un potere dolcificante eguale circa 400 volte quello dello zucchero ed è conosciuta comunemente col nome di **saccarina**.

96. Chetoni aromatici.

— Esempio di chetoni aromatici è il **benzofenone** $C_6H_5CO.C_6H_5$, che si ottiene per distillazione del benzoato di calcio, in maniera analoga dunque, a quella con cui si ottengono i chetoni alifatici coi quali conserva analogia di comportamento. Si conosce in due modificazioni fisicamente diverse; una metastabile, che fonde a 27°, l'altra stabile fonde a 49°.

Il rappresentante più semplice dei chetoni aromatici misti è l'**acetofenone** $C_6H_5.CO.CH_3$, che si forma distillando a secco benzoato ed acetato di calcio. Forma fogliette incolore, che fondono a 20° e bollono a 200°, sono solubili in acqua. Per ossidazione dà acido benzoico e CO_2. È usato in farmacia come ipnotico col nome di *ipnone*.

Sono polichetoni aromatici il *benzoilacetone* $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$, e l'*acetofenonacetone*. $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. Altri chetoni aromatici studieremo fra derivati dei terpeni (vedi *canfore*).

Aldeidi e chetoni aromatici danno facilmente ossime colla idrossilammina. Alcune di esse sono conosciute nelle due forme *sin* ed *anti*, come per esempio la *benzaldossima* che è nota nelle due forme:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH \\ \| \\ N.OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} C_6H_5.CH \\ \| \\ HO{-}N \end{array}$$

simbenzaldossima — antibenzaldossima

fra cui si hanno le medesime differenze che fra i *sindiazotati* e *antidiazotati* (vedi pag. 530). Così la simbenzaldossima, che è solida, trattata con anidride acetica perde acqua e forma il benzonitrile $C_6H_5.CN$; mentre l'antibenzaldossima nelle stesse condizioni forma il derivato acetilico.

97. **Olî essenziali.** — Ai composti aromatici appartengono un gran numero di *olî essenziali*, per quanto in essi non sempre esista il nucleo benzenico.

Il gruppo degli olî essenziali è un insieme di sostanze, alcune delle quali son prodotti naturali e altre artificiali; non hanno nulla di comune cogli olî grassi tranne l'aspetto fisico, che è di sostanze oleose. Sono molto volatili, odorosi, e si ricavano per distillazione dai vegetali che li contengono. Per facilitarne la separazione dalle altre sostanze che li accompagnano, la distillazione si suol fare in corrente di vapore.

Fra gli olî essenziali si comprendono sostanze di composizione chimica molto svariata, aldeidi, eteri, acetoni, idrocarburi, ecc. Così per es. l'olio essenziale di ruta è il *metilnonilacetone* $= C_9H_{19}.CO.CH_3$; l'essenza di *Gaultheria salicilato metilico* $= C_6H_4 <\substack{CO.OCH_3 \\ OH}$; l'essenza di aglio è *solfuro di allile* $= (C_3H_5)_2S$; quella di senape isocianato d'allile $CNS.C_3H_5$; quella di cannella *aldeide cinnamica* $= C_6H_5.CH : CH.COH$; quella di mandorle *aldeide benzoica* $= C_6H_5.COH$, e via dicendo.

Un gruppo notevole degli olî essenziali, peraltro contengono uno o più composti con 10 atomi di carbonio; a questi si dette il nome di *terpeni*, per esprimere la loro analogia con quelli più conosciuti che formano l'*essenza di trementina*.

98. **Terpeni e Canfore.** — Si dicono terpeni una serie di composti contenenti tutti una catena di 10 atomi di carbonio che si trovano spesso a costituire i così detti *olî essenziali* od *essenze*. Alcuni di questi composti posseggono una *catena aperta*, mentre la maggior parte hanno un nucleo chiuso formato per lo più da 6 atomi di carbonio. Gli uni si possono assai facilmente convertire negli altri e riuniamo quì insieme le nozioni fondamentali intorno ad essi.

Le **canfore** sono gli alcoli ed i chetoni corrispondenti ai terpeni. Sono sostanze cristallizzate, volatili, odorose, che contengono tutte come i terpeni, 10 atomi di carbonio nella loro molecola. Possono ottenersi dai terpeni come prodotti di ossidazione.

Terpeni a catena aperta. — Sono detti anche *terpeni olefinici o terpenogeni*. Contengono come i veri terpeni 10 atomi di carbonio distribuiti secondo lo schema:

$$\substack{C \\ C} > C{-}C{-}C{-}C{-}\underset{\substack{| \\ C}}{C}{-}C{-}C.$$

Di essi sono noti importanti derivati:
Il *citronellolo* e il *rodinolo* sono due alcoli non saturi fra loro isomeri.

$$\text{Citronellolo} = {}^{CH_3}_{CH_2}\!\!>C-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2.OH.$$

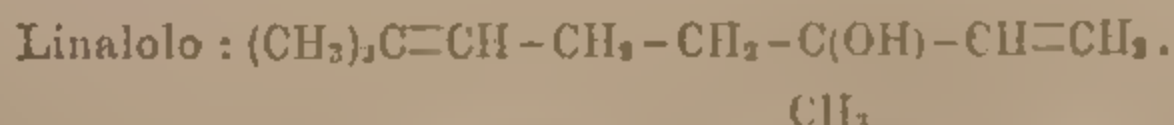
$$\text{Rodinolo} = {}^{CH_3}_{CH_3}\!\!>C=CH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2.OH$$

Il primo nella modificazione destrogira si trova nell'essenza di geranio e di rosa. Ossidato cautamente dà la corrispondente aldeide detta *citronellale*:

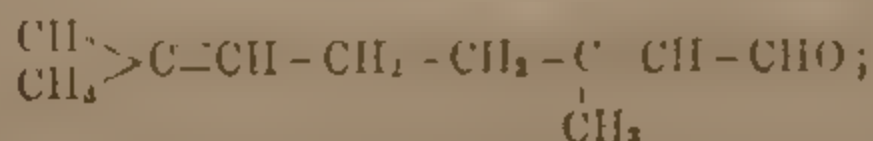
$${}^{CH_3}_{CH_2}\!\!>C-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CHO.$$

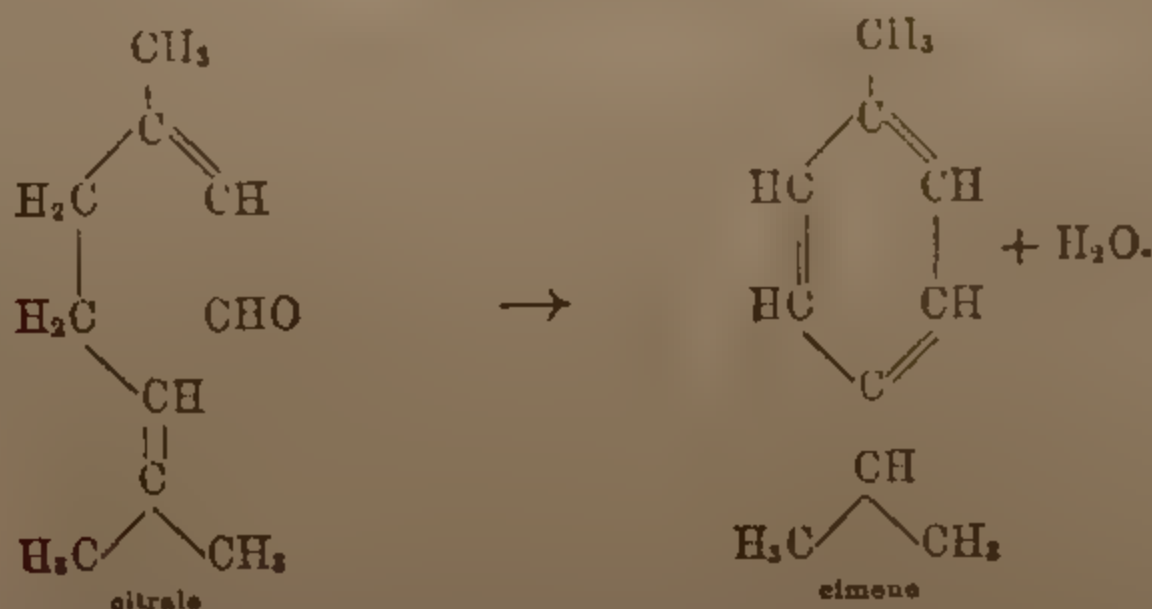
Questa trovasi nella *essenza di citronella* e le imparte il caratteristico odore.
Altri due alcoli isomeri, e possedenti entrambi due doppi legami sono il *geraniolo* e il *linalolo*, di cui diamo le formole di struttura:

$$\text{Geraniolo: } (CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2OH.$$

$$\text{Linalolo: } (CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-\underset{CH_3}{C(OH)}-CH=CH_2.$$

Trovasi il geraniolo nella essenza di palmarosa e di geranio delle Indie; il secondo nella forma levogira si trova libero nell'*essenza di linaloe* e di Ylang-Ylang, e allo stato di acetato nell'essenza di bergamotto: per azioni di acidi diluiti il linalolo trasformasi in geraniolo; il *d-linalolo* o *coriandrolo* si trova nell'essenza di coriandoli.

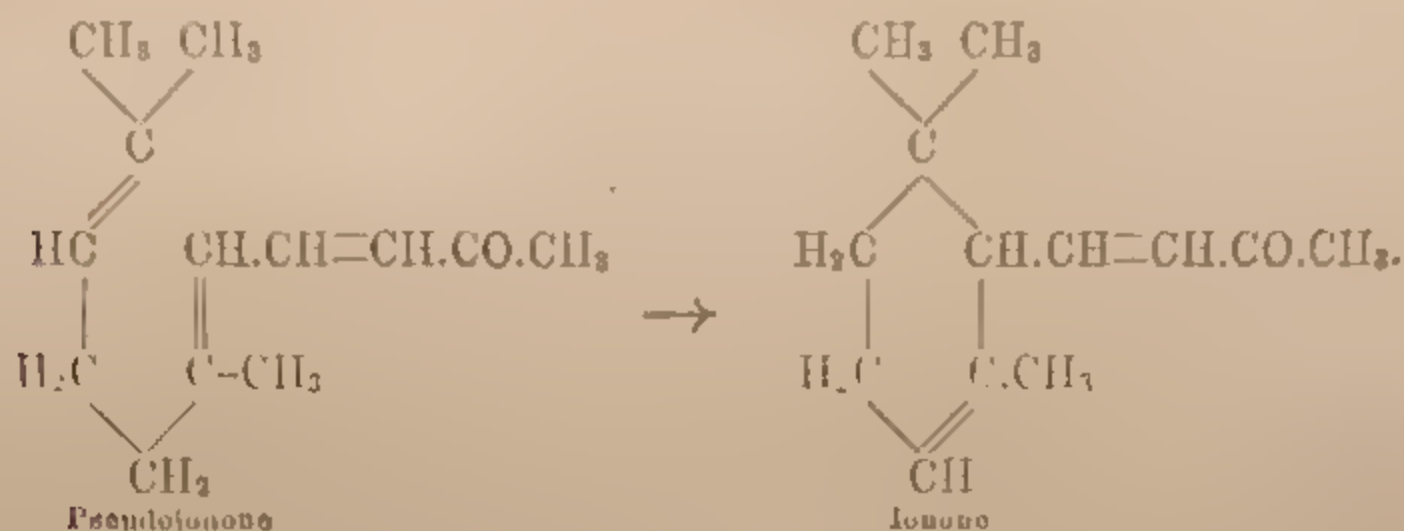
L'aldeide corrispondente al geraniolo o *geraniale* è detta comunemente *citrale* e trovasi nelle essenze di mandarino, limone, arancio, cedro e specialmente in quella di verbena delle Indie (*Lemongras*), che ne contiene circa il 60 %. È liquido mobile, che bolle a 228°-229°. Il citrale ha la costituzione:

$${}^{CH_3}_{CH_3}\!\!>C=CH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CHO;$$

ma tanto esso che i suoi derivati facilmente dànno composti a catena chiusa: così il citrale scaldato a 170° per 20 minuti con bisolfato potassico si trasforma in cimene:

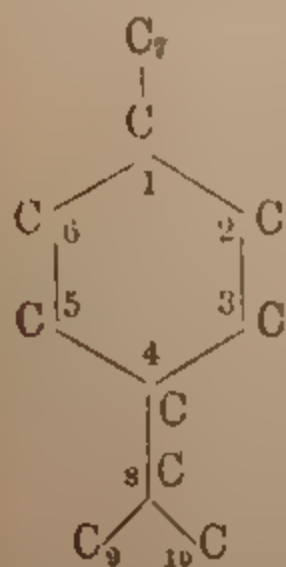
```
         CH3                              CH3
          |                                |
          C                                C
        /   \\                           /   \\
    H2C       CH                     HC       CH
     |                      →        ||        |     + H2O.
    H2C       CHO                    HC       CH
        \                               \   //
         CH                                C
         ||
         C                                CH
       /   \                            /    \
    H3C     CH3                      H3C      CH3
      citrale                           cimene
```

Quando l'ossigeno del citrale è sostituito da gruppi atomici diversi, la chiusura avviene fra l'atomo di carbonio che porta i 2 metili e quello prossimo al gruppo aldeico.

Per esempio quando l'ossigeno è sostituito dal residuo dell'acetone $=CH-CO-CH_3$ si ottiene un composto detto *ionone*. Trattando il citrale in

presenza di barite con acetone, si ottiene lo *pseudoionone*; questo bollito con acido solforico e glicerina si chiude e dà l'*ionone*:

```
      CH3 CH3                                   CH3 CH3
        \ /                                       \ /
         C                                         C
        //                                        / \
      HC    CH.CH=CH.CO.CH3          →         H2C   CH.CH=CH.CO.CH3.
      |     ||                                  |     |
     H2C    C-CH3                              H2C    C.CH3
        \  /                                     \\  //
        CH2                                       CH
   Pseudoionone                                  Ionone
```

L'ionone esiste in due modificazioni, e allo stato di soluzione diluita ha intenso odore di violette e di ireos, per cui è fabbricato per la profumeria.

Terpeni a catena chiusa. — Sono i derivati idrogenati del cimene ed i loro prodotti di sostituzione. Molti di essi sono prodotti vegetali. Per isolarli si approfitta della proprietà che hanno di essere trasportati dal vapore d'acqua; nel liquido condensato essi formano lo strato superiore. Per la nomenclatura di questi composti si numerano gli atomi di carbonio del cimene (da cui, abbiamo detto, essi derivano) come risulta dallo schema qui a lato.

```
        C7
        |
        C
      /1 \
   C 6     2 C
   | 5     3 |
   C         C
      \ 4 /
        |
        C
       8|
        C
       / \
     C9   10C
```

Un doppio legame fra due atomi vicini vien indicato con Δ e il numero del primo degli atomi. Così Δ_2 significa doppio legame fra gli atomi 2 e 3; $\Delta_{1,5}$ fra gli atomi 1 e 2 e 5 e 6. Se è necessario si mette anche il 2° numero fra parentesi; ad es.: $\Delta_{4(8)}$ significa che il doppio legame è fra 4 ed 8.

L'idrocarburo saturo $C_{10}H_{20}$ (*esaidrocimene*) è detto **mentano** per le sue relazioni con altri composti di cui parleremo.

Non si trova in natura, ma si può ottenere idrogenando il cimene (con idrogeno in presenza di nichelio); bolle a 170°.

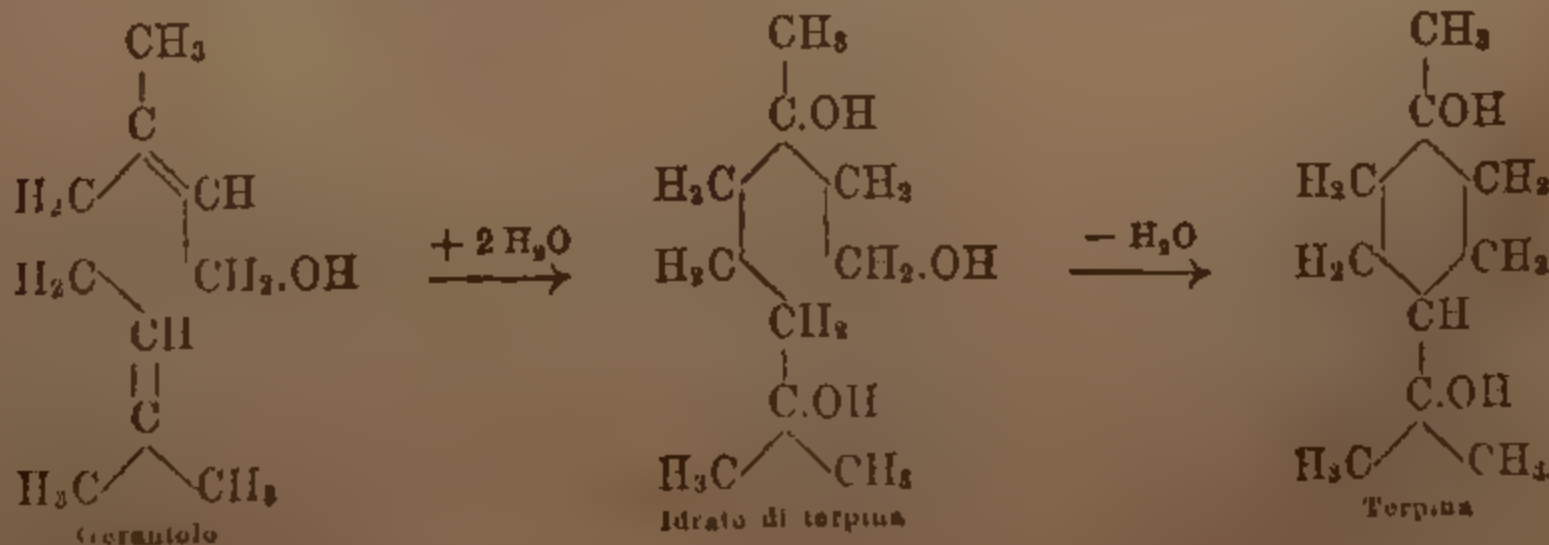
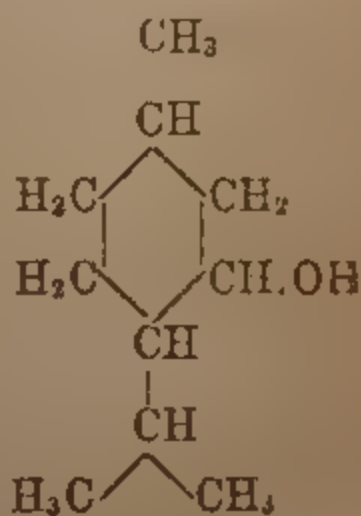
Il **mentolo**, principale costituente dell'essenza di menta piperita è l'alcol corrispondente al mentano (*mentan-3-olo*). Forma prismi incolori con forte odor di menta.

Fonde a 43°. La sua formola per quanto abbiamo detto è riprodotta nello schema qui a destra.

```
        CH3
        |
        CH
      /    \
   H2C      CH2
    |        |
   H2C      CH.OH
      \    /
        CH
        |
        CH
       /  \
    H3C    CH3
```

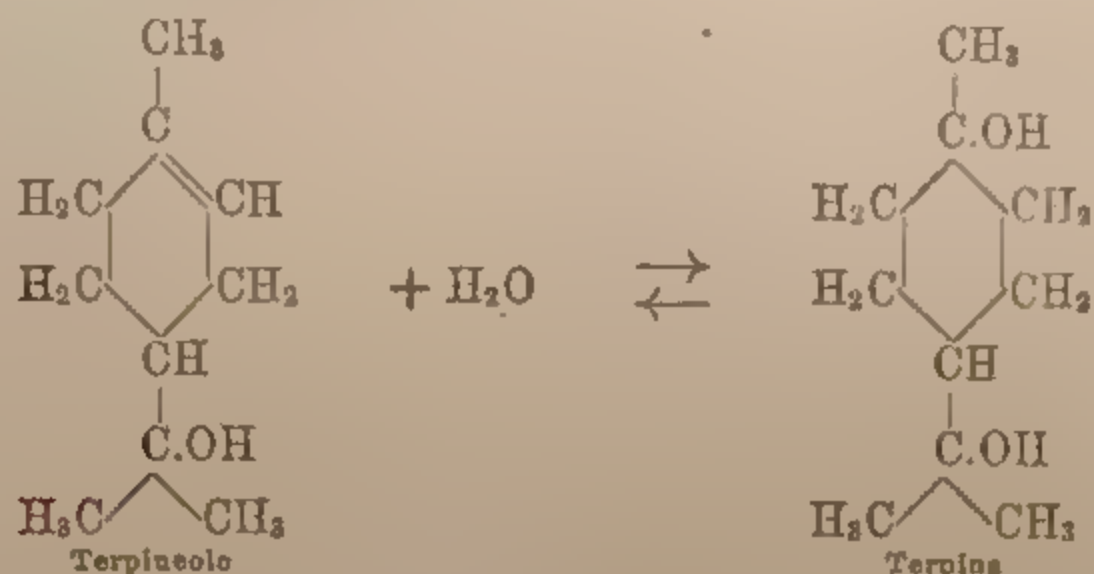
È alcol secondario e per ossidazione dà il corrispondente chetone, il *mentone*, pur esso dotato di odore di menta.

Alcol bivalente derivato dal mentano è la **terpina** $C_{10}H_{18}(HO)_2$ di cui si ottiene facilmente l'idrato $C_{10}H_{20}O_2.H_2O$ lasciando agire per molti giorni sull'*essenza di trementina* (misto di terpeni $C_{10}H_{16}$) l'acido nitrico diluito ed alcol. La terpina si ottiene sinteticamente dal geraniolo prima trattandolo con H_2SO_4 al 5% con cui addiziona 2 molecole d'acqua, poi distillando l'idrado di terpina così ottenuto:

```
        CH3                         CH3                          CH3
        |                           |                            |
        C                           C.OH                         COH
      /  \\                       /    \                       /    \
   H2C    CH                   H2C      CH2                 H2C      CH2
                  +2 H2O        |        |       − H2O       |        |
   H2C    CH2.OH  ────→        H2C      CH2.OH   ────→      H2C      CH2
      \                           \                            \    /
        CH                          CH2                          CH
        ||                          |                            |
        C                           C.OH                         C.OH
       /  \                        /  \                         /  \
    H3C    CH3                  H3C    CH3                   H3C    CH3
     Geraniolo                 Idrato di terpina               Terpina
```

La terpina è 1.8 *diossimentano*.

Sono derivati non saturi del mentano i *menteni* $C_{10}H_{18}$, che posseggono un doppio legame e non hanno molta importanza pratica. Il *mentene* ottenuto convertendo il mentolo nel corrispondente bromuro e eliminando HBr, bolle a [illegible]. Da essi però derivano un alcol (*terpineolo*) ed un chetone (*pulegone*) che dobbiamo ricordare.

Il **terpineolo**, trovasi in alcune essenze, ha odore di lillà e di mughetto, fonde a 35° e bolle a 218°. Con H_2SO_4 si trasforma in terpina e viceversa l'idrato di terpina collo stesso mezzo elimina acqua e dà terpineolo. Questa trasformazione si può così rappresentare

```
        CH3                                  CH3
        |                                    |
        C                                    C.OH
   H2C/ \\CH                           H2C/    \CH2
   H2C\   /CH2     + H2O    ⇄         H2C\    /CH2
        CH                                   CH
        |                                    |
        C.OH                                 C.OH
   H3C/    \CH3                        H3C/    \CH3
     Terpineolo                            Terpina
```

Il **pulegone** $C_{10}H_{16}O$ è il principale costituente dell'essenza di *menta di pulegio*; bolle a 222° e ha odore simile alla menta. È certo un chetone perchè dà un'ossima e per riduzione assume 4H e dà mentolo. Dovendo perciò avere il carbonile al posto 3, gli spetta la formola segnata qui a fianco.

```
        CH3
        |
        CH
   H2C/    \CH2
   H2C\    /CO
        C
        ||
        C
   H3C/    \CH3
      Pulegone
```

Tale formola è confermata dal fatto che per idrolisi dà acetone e metilchetoesametilene.

Terpeni con due doppi legami $= C_{10}H_{16}$. — I derivati con due doppi legami (mentandieni) sono fra tutti i più importanti. I terpeni come si separano dalle piante o frutti sono in generale delle miscele, quelli provenienti dalle conifere formano la comune *essenza di trementina* (acqua ragia) liquido incoloro, fortemente odoroso, che bolle a circa 160°-170° ed ha il peso specifico = 0,856-0,870. L'essenza di limone dà il *citrene*, il timo dà il *timene*, il cumino dà il *carvene*, l'arancio dà l'*esperidene*, ecc. Il loro punto di ebollizione è compreso fra 160° e 180° e non è possibile perciò separarli per distillazione; servono a questo scopo alcuni loro derivati e specialmente i tetrabromoderivati e i bicloridrati. Possiedono infatti due doppi legami olefinici e possono perciò addizionare 4 atomi di bromo, o 2 molecole di HCl; reagiscono anche con acido nitroso formando *nitrositi* solidi $C_{10}H_{16}(NO_2)(NO)$ e con cloruro di nitrosile formando dei *nitrosocloruri* $C_{10}H_{16}(NO)Cl$ pure solidi e spesso di colore azzurro. Contengono spesso atomi di carbonio asimmetrico e si conoscono allora gli stereoisomeri *d*-, *l*- ed *r* $(= d + l)$.

Bollendo il terpineolo con acido ossalico si ottiene l'eliminazione di una molecola d'acqua e formasi il *terpinolene* $C_{10}H_{16}$, idrocarburo che bolle a 185° ed è inattivo. Perciò la sua formazione è espressa dallo schema:

```
        CH3                                  CH3
        |                                    |
        C                                    C
   H2C/ \\CH                           H2C/ \\CH
   H2C\   /CH2       — H2O             H2C\   /CH2
        CH           ------>                 C
        |                                    ||
        COH                                  C
   H3C/    \CH3                        H3C/    \CH3
     Terpineolo                           Terpinolene
```

CH₃ — C — HC CH₂ — H₂C CH₂ — CH — C — H₂C CH₃

d- ed *l*-limonene

In molte essenze terpeniche il *limonene*, che ha un atomo di carbonio asimmetrico, quello segnato nella formola con *, è conosciuto perciò nei suoi tre stereoisomeri.

Il *d-limonene* (*carvene*, o *esperidene*) esiste nella essenza di limone, di arancio, di bergamotto, di kuromoji, di neroli, ecc.; il *l*-limonene nelle essenze di menta russa e di foglie di conifere. Il limonene racemo o *dipentene* o *cinene* è stato trovato nell'olio di canfora, nelle essenze di trementina svedese e russa, nelle essenze di cubebe, di olibano, di elemi, di bergamotto, ecc. Il limonene nelle sue tre forme stereoisomere contiene certamente due doppi legami, perchè dà dei tetrabromuri ben cristallizzati. Il dipentene si ottiene anche per spontanea condensazione di due molecole d'isoprene o emiterpene C_5H_8, come mostra lo schema seguente:

CH₃ — C — HC CH — H₂C CH₂ — CH — C — H₂C CH₃ → CH₃ — C — HC CH₂ — H₂C CH₂ — CH — C — H₂C CH₃

2 mol. d'isoprene — Dipentene

Secondo la teoria sono possibili 14 forme di isomeri corrispondenti alla formola dei *terpandieni*, oltre agli stereoisomeri di quelle forme in cui esiste un atomo di carbonio asimmetrico.

La pluralità dei nomi con cui alcuni di essi sono indicati, proviene dal fatto che, prima che se ne conoscesse esattamente la struttura, si dava un nome ad ogni terpene, che ricordasse principalmente la sua origine.

Il *fellandrene* $\Delta_{1,5}$ che si estrae dal finocchio d'acqua (*Phellandrium*), si conosce in due stereoisomeri, che bollono entrambi a 172°.

Il *silvestrene* $C_{10}H_{16}$ è un altro dei terpandieni isomeri e deriva probabilmente dal *m*-cimene. È destrogiro ed è uno dei costituenti della essenza di trementina. Bolle a 176° e con acido solforico concentrato e anidride acetica dà una forte colorazione azzurra.

CH₃ — C — HC CO — H₂C CH₂ — CH — C — H₂C CH₃

Carvone

Il *carvone* è un chetone corrispondente al *carvene* o *d*-limonene, ed è il principale costituente dell'*essenza di kümmel*. Ha l'odore caratteristico di questa, bolle a 228°. La sua formula perciò deriva da quella del *d*-limonene ed è rappresentata nello schema posto qui a sinistra.

99. Terpeni complessi. — Differiscono dai precedenti perchè non sono costituiti da un sistema monociclico, ma da due anelli; hanno una sola doppia legatura e quindi addizionano due atomi di idrogeno o di alogeni. Anch'essi stanno in stretto rapporto col cimene e per lo più si possono trasformare in questo o nei suoi derivati. Il secondo anello si può formare in tre modi diversi, come si può vedere negli schemi seguenti:

CH₃ — CH — H₂C CH₂ — H₃C–C–CH₃ — H₂C CH — CH

Carano

CH₃ — CH — H₂C CH — H₃C–C–CH₃ — H₂C CH₂ — CH

Pinano

CH₃ — C — H₂C CH₂ — H₃C–C–CH₃ — H₂C CH₂ — CH

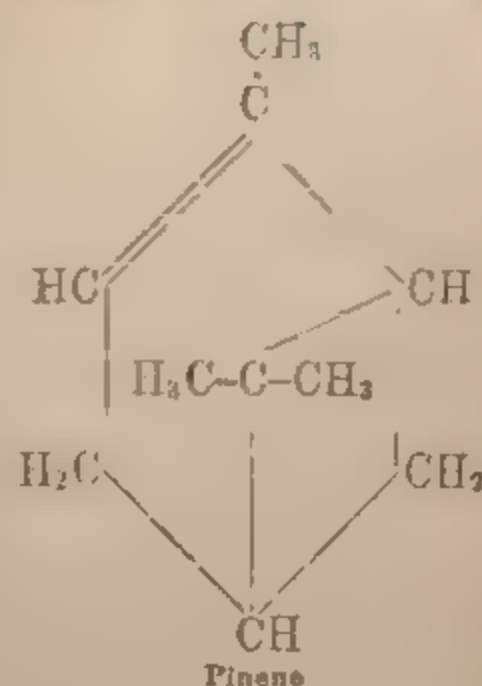
Canfano

L'atomo di carb[illegible] e serve a [illegible] legame [illegible] che [illegible] tetrametilenico [illegible], tetramenilenico nel pinano e pentametilenico nel canfano.

Il **canfano** $C_{10}H_{18}$ si ottiene dall'ioduro di bornile (*d* o *l*-) per riduzione. Forma cristalli bianchi volatili che fondono a 154° ed è otticamente inattivo. Al gruppo del canfano appartiene la canfora ordinaria.

Il **pineno** ($C_{10}H_{16}$) è il più importante tra i prodotti della serie del pinano. È il principale costituente delle essenze di trementina, si trova inoltre nella salvia e nel ginepro. Contiene un doppio legame ed è otticamente attivo, bolle a 156°. È noto nelle forme *d*-, *l*- e racemica. Con acido cloridrico gassoso a freddo forma il cloridrato $C_{10}H_{16}\cdot HCl$, per la sua somiglianza colla canfora detto *canfora artificiale*. Addiziona anche il cloruro di nitrosile formando il rispettivo nitroso-cloruro $C_{10}H_{16}(NO)Cl$.

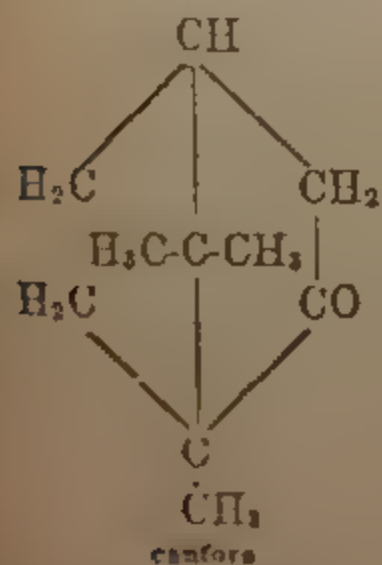
```
         CH3
          |
          C
        //  \
     HC/      \CH
      |  H3C-C-CH3
     H2C\     |   /CH2
          \   |  /
            CH
```

Pineno

Canfora del Giappone $= C_{10}H_{16}O$. — Si estrae dalle foglie e dai rami del *Laurus camphora* dell'estremo Oriente. Si purifica facendola sublimare in matracci grandi di vetro o meglio in vasi di ferro scaldati con bagno di sabbia. Si presenta in masse cristalline semi-trasparenti, di odore forte aromatico, e di sapore amaro bruciante. Ha la densità di 0.985. Fonde a 175°, e bolle a 204°. Si polverizza male, perchè si schiaccia sotto i pestelli; è solubile nell'alcol, nell'etere, negli olî grassi e nelle essenze. Nell'acqua non si scioglie; è infiammabile e brucia con fiamma molto splendente.

Scaldata con pentasolfuro di fosforo fornisce il *cimene* $= C_{10}H_{14}$ omologo del benzene, che già ottenemmo dai terpeni:

$$5\,C_{10}H_{16}O + P_2S_5 \longrightarrow 5\,C_{10}H_{14} + P_2O_5 + 5\,H_2S$$

La canfora del Giappone si ottiene anche per via sintetica, ossidando l'essenza di trementina con permanganato potassico, o il terpene dell'olio di valeriana con acido nitrico.

```
          CH
        /  |  \
    H2C    |    CH2
     H3C-C-CH3 |
    H2C    |    CO
        \  |  /
           C
           CH3
```

canfora

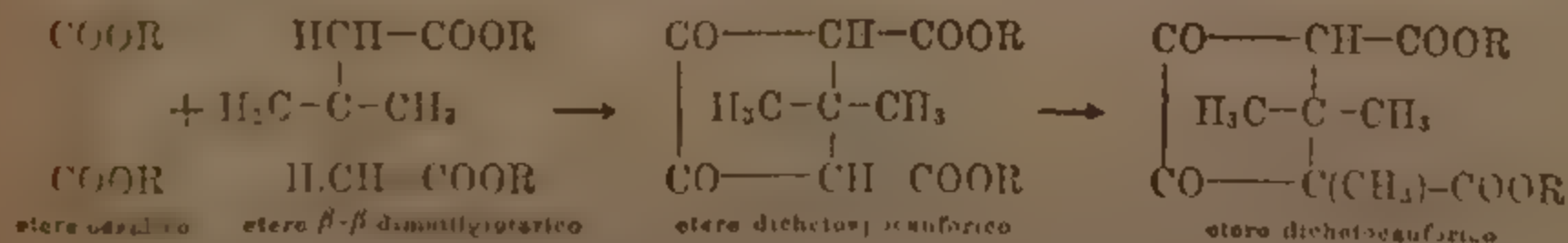
Per via di ossidazione con l'acido nitrico concentrato fissa tre atomi di ossigeno e si converte in acido canforico $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14}(CO.OH)_2$.

Scaldata con idrato potassico sciolto nell'alcol, dà origine a un sale dell'acido canforico e a un nuovo composto $= C_{10}H_{18}O$, che è la *canfora di Borneo*.

La canfora è un chetone saturo poichè dà un'ossima ma non dà prodotti di addizione. La sua formola più probabile (Bredt-Oddo) è quella segnata qui a sinistra.

La costituzione della canfora fu dimostrata colla sua sintesi nel modo seguente.

L'etere ossalico e l'etere β-β dimetilglutarico (sostanze entrambe di origine sintetica) si condensano e dànno luogo ad un etere detto etere dichetoapocanforico, che assumendo poi un metile si converte in etere dichetocanforico:

```
COOR       HCH—COOR         CO——CH—COOR           CO——CH—COOR
              |             |       |             |      |
  + H3C—C—CH3      ——>      | H3C—C—CH3    ——>    | H3C—C—CH3
              |             |       |             |      |
COOR       H.CH—COOR        CO——CH—COOR           CO——C(CH3)—COOR
etere ossalico  etere β-β dimetilglutarico  etere dichetoapocanforico  etere dichetocanforico
```

L'acido dichetocanforico ottenuto da tale etere può indirettamente cambiare i due CO in CH_2 e da allora l'acido canforico identico al prodotto naturale. Dall'acido *d* canforico per riduzione si ottiene la così detta *canfolide* e da

questa con KCN il nitrile e [illegible] l'acido *omocanforico*, da quest'ultimo poi, distillandone il sale di calcio, [illegible] il chetone corrispondente ossia la canfora

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH - COOR \\ H_2C - C - CH_3 \\ CH_2 - C(CH_3) - COOR \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 - CH - COOH \\ |\ H_3C - C - CH_3 \\ CH_2 - C(CH_3) - COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 - CH - CO \\ |\ H_3C - C - CH_3 \quad O \\ CH_2 - C(CH_3) - CO \end{array}$$

etere canforico — acido canforico — canfolide

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH - CH_2.CN \\ |\ H_3C - C - CH_3 \\ CH_2 - C(CH_3) - COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 - CH - CH_2COOH \\ |\ H_3C - C - CH_3 \\ CH_2 - C(CH_3) - COOH \end{array}$$

nitrile omocanforico — acido omocanforico

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_2 - CH - CH_2 - COO \\ |\ H_3C - C - CH_3 \qquad Ca \\ CH_2 - C(CH_3) - COO \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 - CH - CH_2 \\ |\ H_3C - C - CH_3\ | \\ CH_2 - C(CH_3) - CO \end{array}$$

sale di calcio dell'acido omocanforico — canfora

Isomero della canfora è il *fencone*, che trovasi nell'essenza di finocchio e della tuia.

Canfora di Borneo — $C_{10}H_{18}O$. — Si estrae dal *Dryobalanops camphora*, albero indigeno dell'arcipelago della Sonda. Si può ottenere anche artificialmente, come abbiamo detto ora, o per azione dell'idrogeno nascente sulla canfora ordinaria, ed ha il comportamento di alcol secondario.

È sostanza solida bianca, di aspetto cristallino, di odore misto fra quello di canfora e quello del pepe. Fonde a 198° e bolle a 212°; è destrogira quando è disciolta in alcol. Trattata coll'acido nitrico perde due atomi di idrogeno e si converte in canfora ordinaria.

100. **Resine.** — Le resine sono prodotti di ossidazione dei terpeni, e abbiamo detto già come l'essenza di trementina lasciata all'aria, si converta parzialmente in resina. Spesso sono appunto commiste ai terpeni. Prendono il nome di *balsami* se sono liquide e contengono acido benzoico, di *gommo-resine* se contengono mucillaggine o gomma, di *resine* propriamente dette se solide, amorfe e lucenti. Sono conosciutissime, oltre la colofonia o *pece greca*, che rimane come residuo della distillazione della *trementina* delle conifere, il balsamo del copaibe, il *benzoino*, il *guajaco*, il *mastice*, la *gomma lacca*, la *gomma gutta*, e molte altre sostanze usate nelle industrie e in medicina. Anche l'ambra appartiene a questo gruppo.

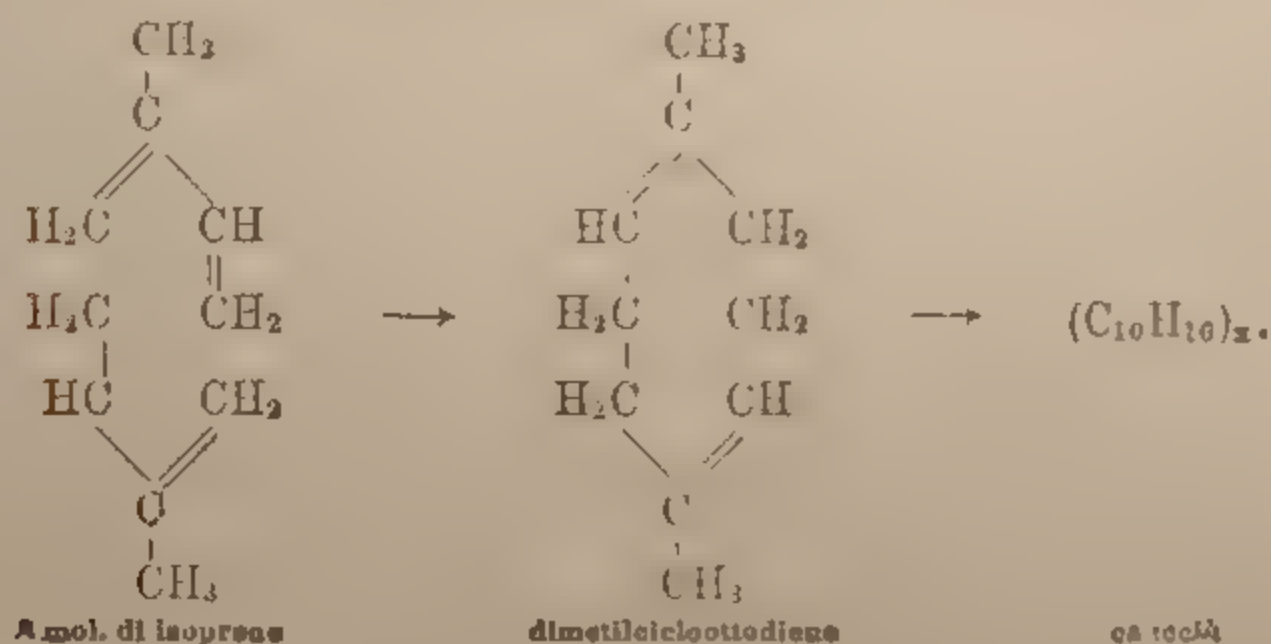
Le resine con le liscive alcaline formano materie saponacee (*saponi di resina*); e per fusione cogli alcali dànno luogo alla produzione di acidi grassi e a composti aromatici, speciali per ogni resina.

Caoutchouc. — Il caoutchouc, o caucciù o gomma elastica, e la guttaperca contengono un composto isomero o polimero dei terpeni, che ha per formola $(C_{10}H_{16})_n$. È il succo condensato e depurato di molte euforbiacee, nonchè del *Ficus elastica*, della *Jatropha*, di alcune liane ecc. Per distillazione secca fornisce *isoprene* — C_5H_8, idrocarburo che bolle a 37°, che a sua volta scaldato fra 280°-290° somministra nuovamente un terpene $C_{10}H_{16}$.

La struttura dell'isopreno (v. pag. 487) è data dalla formola: $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \geqslant C.CH{=}CH_2$.

L'acido cloridrico concentrato trasforma l'isoprene in una sostanza che **ha molta somiglianza col caoutchouc ed è forse identica ad esso.**

Recenti studi di Harries e di altri chimici hanno dimostrato che per condensazione dell'isoprene si ottiene un idrocarburo $C_{10}H_{16}$ contenente un anello formato da 8 atomi di carbonio e due doppi legami (*dimetilcicloottadiene*). Il caucciù e la guttaperca naturali sarebbero polimeri di questo idrocarburo come **mostra lo schema:**

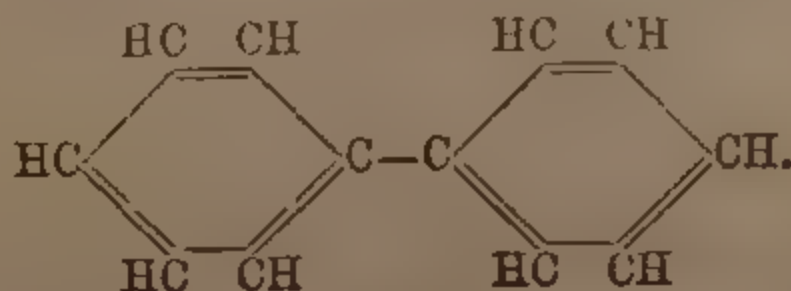
```
       CH3                      CH3
        |                        |
        C                        C
      //  \                    /   \
   H2C     CH               HC      CH2
           ||                .
   H2C     CH2     --->     H2C     CH2     --->    (C10H16)x.
    |                        |
   HC      CH2              H2C     CH
     \   //                    \   //
       C                         C
       |                         |
      CH3                       CH3
2 mol. di isoprene      dimetilcicloottadiene        caucciù
```

Il caucciù artificiale è preparato oggi anche con tale mezzo in concorrenza al prodotto naturale, che si rendeva sempre più scarso in confronto delle sue crescenti applicazioni. Anche della condensazione del *butandiene* (divinile) ottenuto dall'alcol butilico di fermentazione, si ottiene ora industrialmente il **caucciù artificiale, quasi identico al prodotto naturale.**

---

101. Nuclei benzenici collegati fra loro mediante il carbonio. - *Difenile.*

— Tra i numerosi derivati del benzene se ne hanno molti che contengono nella loro molecola più di un nucleo benzenico, e che per conseguenza derivano dalla riunione di due o più nuclei benzenici saldati in maniere diverse.

Così per es. quando due residui C_6H_5 si uniscono fra loro direttamente si ottiene un nuovo idrocarburo, il *difenile* $= C_{12}H_{10}$, che è rappresentato dalla formola

```
      HC__CH           HC__CH
     /      \         /      \
  HC          C — C          CH.
     \\     //        \\     //
      HC  CH            HC  CH
```

Questo idrocarburo che fonde a 71° e bolle a 225°, si prepara per azione del sodio sul bromobenzene; ovvero facendo passare i vapori di benzene in un

Esercizi e Problemi. - *Quesiti da risolvere.* — *a*) Per preparare gr. 50 di acido pirico quanto benzene occorre prendere, secondo la teoria, per convertirlo in acido fenico, e poi in acido trinitrofenico?

b) Da 29 gr. di acido ippurico, quant'acqua viene assimilata, quando questo acido si sdoppia sotto l'influenza degli acidi? e quanto acido benzoico e quanta glicocolla si produce?

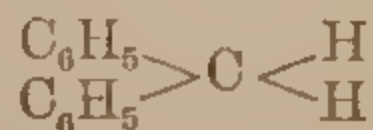
c) Quanta amigdalina è necessario scomporre per aver 3 gr. di aldeide benzoica (essenza di mandorle amare)?

d) Quanta anilina e quanta toluidina occorreranno per preparare 1 kg. di fucsina (cloridrato di rosanilina)?

tubo riscaldato al rosso. Da questo composto si hanno numerosi derivati (*difenilderivati*), nei quali due resti benzolici sono riuniti fra loro per un atomo di carbonio, che non possono essere descritti in questo trattato elementare. Il più importante derivato è la benzidina $H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ che si ottiene per riduzione dell'azobenzolo in soluzione acida (v. pag. 528). Dalla benzina derivano diverse sostanze coloranti.

Difenilmetano. — Per azione del cloruro di benzile ($C_6H_5CH_2Cl$) o del cloruro di metilene (CH_2Cl_2) sul benzolo in presenza di cloruro di alluminio si ottiene il *difenilmetano*, sostanza cristallina, che fonde a 26°, bolle a 262° ed ha l'odore della scorza d'arancio.

La composizione del difenilmetano è espressa dalla formola:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

e da esso si ottengono parimente numerosi derivati.

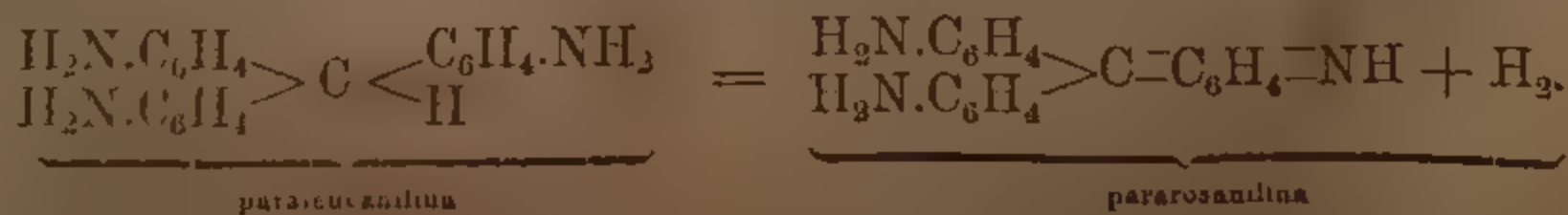
Così ossidando il difenilmetano con acido cromico si ottiene il *benzofenone* $(C_6H_5)_2CO$ (v. pag. 539). Facendo passare i vapori di difenilmetano in un tubo rovente si forma il *fluorene* $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH_2$, che cristallizza dall'alcol in fogliette fluorescenti (da cui il nome) che fondono a 113°. Il fluorene dà per ossidazione con CrO_3 il *difenilenchetone* $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CO$ e per ossidazione con ossido di piombo il *bidifeniletene* $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$ idrocarburo colorato in rosso (v. *fulvene*).

Trifenilmetano. — $C_{19}H_{16}$. — Dalla riunione di tre resti benzolici, sempre per mezzo di un atomo di carbonio, deriva, in modo simile al difenilmetano, questo *trifenilmetano* $= (C_6H_5)_3CH$, intorno al quale dobbiamo alcun poco trattenerci, per la grande importanza dei derivati ai quali dà luogo.

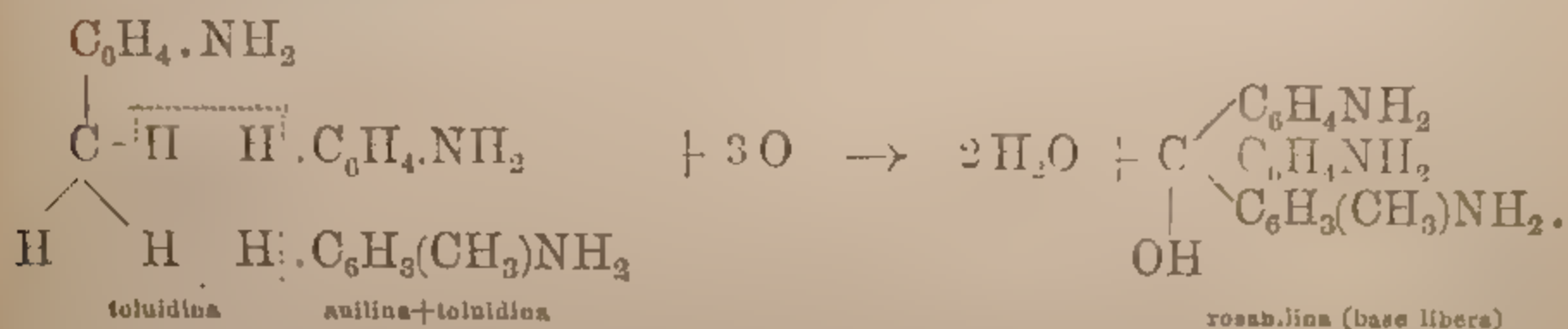
Il trifenilmetano si ottiene sinteticamente per vie diverse. Una di queste consiste nel fare agire il benzene col cloroformio in presenza di cloruro di alluminio.

È un composto cristallizzato in lamine senza colore, splendenti, solubili facilmente nell'etere, nel benzolo e nell'alcol caldo: fonde a 92° e distilla a circa 360°.

Per l'azione dell'acido nitrico fumante si converte in un *trinitrocomposto* $= CH(C_6H_4.NO_2)_3$, che per via di riduzione con idrogeno nascente, mediante acido acetico e zinco in polvere, si trasforma in *paraleucanilina* $= CH(C_6H_4.NH_2)_3$ composto scolorito che sottoposto ad agenti ossidanti, per esempio all'acido arsenico, perde due atomi di idrogeno e si converte in *pararosanilina* $= C_{19}H_{17}O_3$.

$$\underbrace{\begin{matrix} H_2N.C_6H_4 \\ H_2N.C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ H \end{matrix}}_{\text{paraleucanilina}} = \underbrace{\begin{matrix} H_2N.C_6H_4 \\ H_2N.C_6H_4 \end{matrix} > C = C_6H_4 = NH}_{\text{pararosanilina}} + H_2.$$

La rosanilina $= C_{20}H_{19}N_3$ omologo della pararosanilina, è la materia prima da cui provengono numerose materie coloranti, che si possono far derivare anche dall'anilina del commercio, la quale è un misto di anilina e toluidina.

Infatti una molecola di anilina e due molecole di toluidina per ossidazione dànno luogo appunto alla rosanilina:

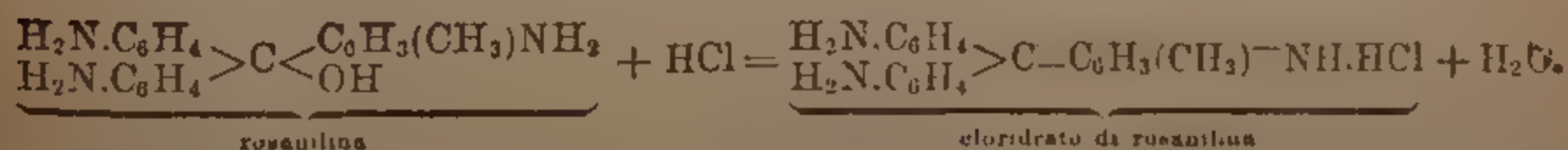
$$\underset{\text{toluidina}}{\begin{array}{c} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C-H \\ / \quad \backslash \\ H \quad\quad H \end{array}} \quad \underset{\text{anilina+toluidina}}{\begin{array}{l} H.C_6H_4.NH_2 \\ H.C_6H_3(CH_3)NH_2 \end{array}} + 3O \longrightarrow 2H_2O + \underset{\text{rosanilina (base libera)}}{C\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_3(CH_3)NH_2 \\ OH \end{cases}}$$

La rosanilina ottenuta colla paratoluidina è poco diversa da quella ottenuta con l'ortotoluidina, ed è identica a quella che si ha dal trifenilmetano.

Abbiamo seguito il processo di sua formazione dall'idrocarburo fondamentale per mostrarne la costituzione, che rivela che è una sostanza di natura basica, contenendo tre residui NH_2; talchè può dirsi una triammina. I numerosi sali e prodotti di sostituzione di questa base sono per lo più materie coloranti.

Rosanilina $= C_{20}H_{21}N_3O$. — La rosanilina è una polvere cristallina incolora, poco solubile in acqua, insolubile nell'etere e solubilissima nell'alcol. Lasciata all'aria facilmente arrossa. Industrialmente si preparò dapprima scaldando l'olio di anilina, ossia l'anilina greggia con una soluzione concentrata di acido arsenico, per alcune ore tra 160° e 180°. La massa (che è un arseniato di rosanilina) si trattava con acido cloridrico in eccesso per separare il cloridrato di rosanilina cristallizzato.

Può essere preparato anche trattando in modo analogo l'olio di anilina con la metà del suo peso di nitrobenzolo.

I sali della rosanilina si formano con eliminazione di acqua:

$$\underbrace{\begin{array}{l} H_2N.C_6H_4 \\ H_2N.C_6H_4 \end{array}>C<\begin{array}{l} C_6H_3(CH_3)NH_2 \\ OH \end{array}}_{\text{rosanilina}} + HCl = \underbrace{\begin{array}{l} H_2N.C_6H_4 \\ H_2N.C_6H_4 \end{array}>C-C_6H_3(CH_3)-NH.HCl}_{\text{cloridrato di rosanilina}} + H_2O.$$

Forma anche sali con tre molecole di acido; però i sali più belli sono quelli con una molecola di acido. La *fucsina* del commercio è il cloridrato di rosanilina, o *rosso di anilina* $C_{20}H_{16}N_3.HCl$, materia colorante potente, notissima. Il nitrato, il solfato e l'acetato sono ugualmente rossi, e vengono in commercio indifferentemente sotto lo stesso nome di fucsina, o rossi di anilina. I sali con 3 HCl e tre equivalenti di altri acidi sono invece gialli o poco colorati. La potenza colorante dei sali di anilina è molto grande: però con zinco e acido cloridrico, ossia con l'idrogeno nascente, si scolorano, convertendosi la rosanilina nella leucanilina incolora, di cui dicemmo poc'anzi.

Gli omologhi della fucsina si ottengono per la sostituzione di alchili od arili all'idrogeno degli ammidogruppi della fucsina. Introducendo il metile o

[illegible] rosanilina [illegible] color in vio-[illegible] aumenta di intensità col numero degli alchili sostituenti. I sali del-l'esa[illegible]pararosanilina posseggono un magnifico color violetto-bleu. Si può preparare questo metilvioletto o metilando con CH_3I la rosanilina già formata [illegible], ovvero ossidando (per es. con [illegible]) la dimetilanilina, [illegible] il cloruro di carbonile $COCl_2$ sulla di-metilanilina:

$$COCl_2 + 3\,C_6H_5.N(CH_3)_2 = (HO){-}C{\vdots}[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3 + 2\,HCl.$$

In questo caso si ottiene il *violetto in cristalli*, mentre i metilvioletti preparati in altro modo sono miscele amorfe di esa-penta- e tetra-metilrosanilina.

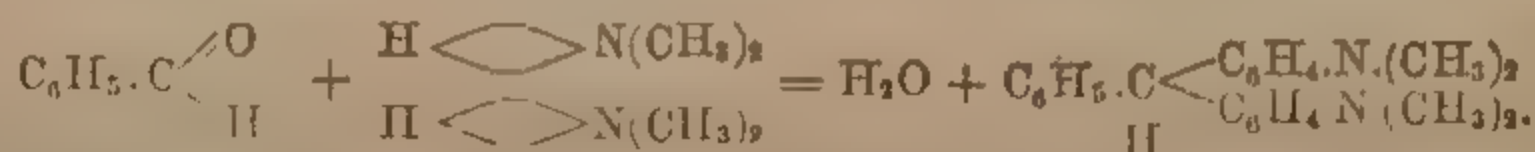
Trattando la fucsina con H_2SO_4, fumante, si ottengono acidi solfonici i cui sali sodici ed ammoniacali formano la *fucsina acida* o *fucsina S.*:

$$\begin{array}{c} NaSO_3(NH_2)H_3C_6 \\ HO \end{array} \!\!>\! C \!<\! \begin{array}{c} C_6H_3(NH_2)SO_3Na \\ C_6H_3(NH_2)SO_3Na \end{array}$$

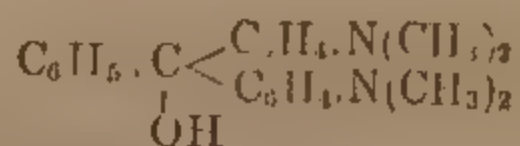
e composti consimili, tutte sostanze coloranti rosse.

La *crisanilina* diammino fenilacridina è materia gialla che si forma come prodotto secondario nella preparazione della rosanilina. Con agenti ossidanti invece si ha un bel nero detto *nero di anilina*. Altri colori si formano per reazioni analoghe a quelle ora rammentate e ne daremo qualche esempio.

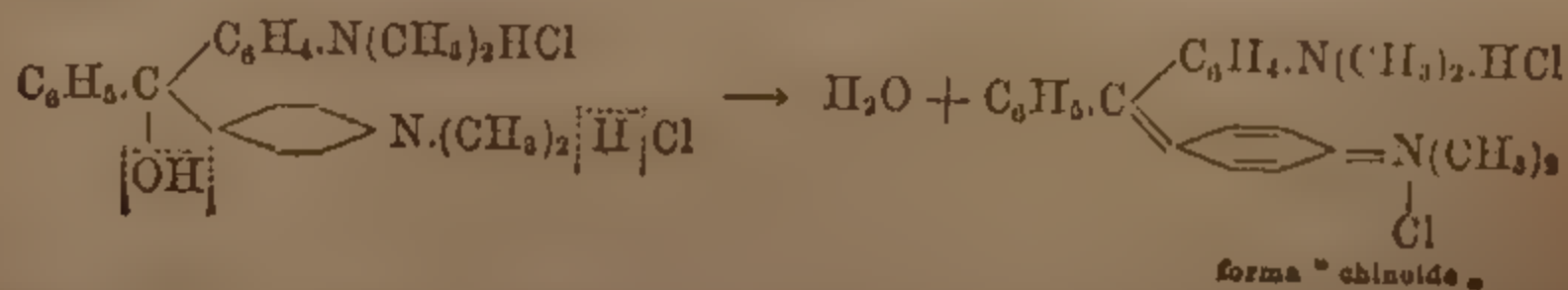
Per riscaldamento dell'aldeide benzoica colla dimetilanilina in presenza di cloruro di zinco si forma *tetrametildiammino-trifenilmetano*:

$$C_6H_5.C\begin{array}{l}\nearrow O \\ \searrow H\end{array} + \begin{array}{l} H\langle\;\rangle N(CH_3)_2 \\ H\langle\;\rangle N(CH_3)_2 \end{array} = H_2O + C_6H_5.\underset{H}{C}\!<\!\begin{array}{l} C_6H_4.N.(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N.(CH_3)_2. \end{array}$$

Questa sostanza è detta *leucobase* del *verde malachite*.

Per ossidazione con PbO_2 in sol. cloridrica essa si trasforma nel corrispondente carbinolo:

$$C_6H_5.\underset{OH}{C}\!<\!\begin{array}{l} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{array}$$

che è sostanza cristallina, la quale essendo un'ammina dà sali, che sono anch'essi incolori; ma vengono riscaldati eliminano acqua e si forma una materia colorante di color verde intenso, il cui sale doppio col cloruro e l'ossalato di zinco sono conosciuti in commercio col nome di *verde malachite*.

Si ammette generalmente che l'eliminazione di acqua abbia luogo secondo lo schema:

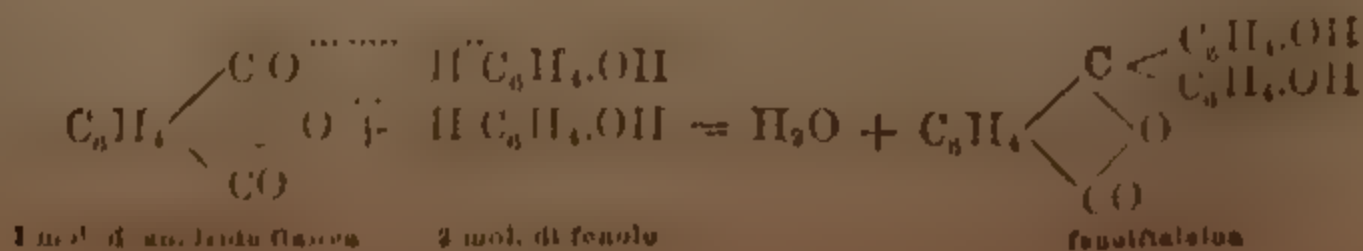
$$\underset{[OH]}{C_6H_5.C}\!<\!\begin{array}{l} C_6H_4.N(CH_3)_2HCl \\ \langle\;\rangle N.(CH_3)_2[H]Cl \end{array} \longrightarrow H_2O + C_6H_5.C\!<\!\begin{array}{l} C_6H_4.N(CH_3)_2.HCl \\ =\langle\;\rangle = \underset{Cl}{N}(CH_3)_2 \end{array}$$

forma " chinoide "

Questa forma è detta « chinoide » per l'analogia di struttura col chinone.

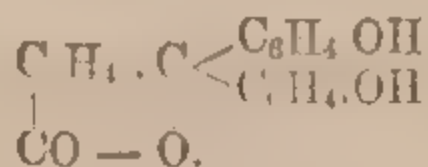
Hanno qualche analogia coi derivati del trifenilmetano i prodotti che si ottengono per condensazione dell'anidride ftalica coi fenoli e che sono detti *ftaleine*.

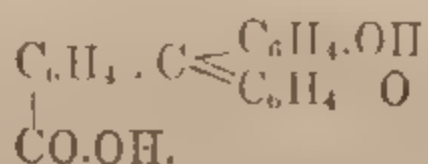
Quando l'anidride ftalica $C_6H_4\!<\!\begin{array}{l} CO \\ CO \end{array}\!\!>\!O$ si scalda coi fenoli, ha luogo la reazione:

$$C_6H_4\!<\!\begin{array}{l} CO \\ CO \end{array}\!\!>\!O + \begin{array}{l} H\,C_6H_4.OH \\ H\,C_6H_4.OH \end{array} = H_2O + C_6H_4\!<\!\begin{array}{l} C\!<\!\begin{array}{l} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \end{array} \\ CO \end{array}\!\!>\!O$$

1 mol. di anidride ftalica — 2 mol. di fenolo — fenolftaleina

da cui formasi la fenolftaleina, polvere gialla, che pel suo carattere fenolico si scioglie nelle soluzioni alcaline dando una magnifica colorazione rossa, onde per questa sua proprietà viene impiegata come indicatore nell'alcalimetria.

Questo fatto si spiega così: la fenolftaleina allo stato incoloro è un lattone:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . C \begin{array}{l} \diagup C_6H_4.OH \\ \diagdown C_6H_4.OH \end{array} \\ | \\ CO - O. \end{array}$$

Viceversa i suoi sali rossi si ammette siano derivati da un acido carbossilico, che può considerarsi come derivato dal trifenilmetano e contiene un gruppo chinoide:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . C \begin{array}{l} \diagup C_6H_4.OH \\ \diagdown\!\!\diagdown C_6H_4 \quad O \end{array} \\ | \\ CO.OH. \end{array}$$

Quando da questi sali si libera con acidi la fenolftaleina, essa, come gli pseudoacidi, passa alla forma lattonica incolora; questo passaggio è istantaneo.

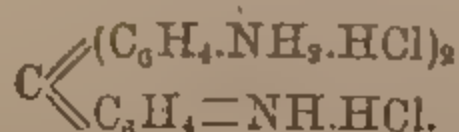
Il gruppo chinoide ha proprietà cromofore molto forti.

Le tre fasi che si possono distinguere nella formazione della materia colorante sono:

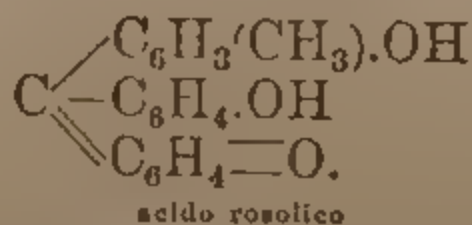
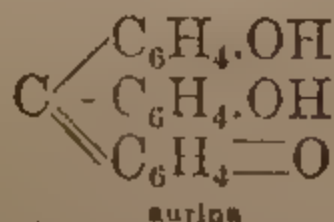
1°. Formazione della *leucobase* (incolora): un derivato di $HC.(C_6H_4.NH_2)_3$

2°. » » *base* (incolora o debolmente colorata): un derivato di $HO.C.(C_6H_4NH_2)_3$.

3°. » » *sostanza colorante*: un derivato di:

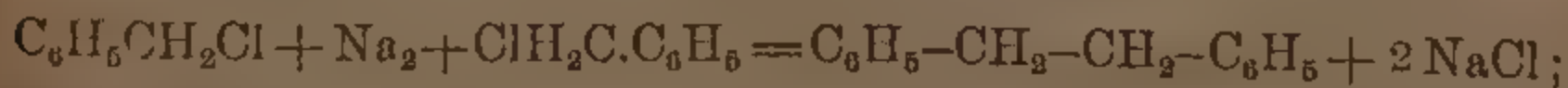
$$C \begin{array}{l} \diagup (C_6H_4.NH_2.HCl)_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown C_6H_4{=}NH.HCl. \end{array}$$

Non possiamo seguire la formazione della serie ormai innumerevole dei colori derivanti dalla rosanilina e dal fenolo. Rammentiamo soltanto la serie dell'*aurina corallina* $= C_{19}H_{14}O_3$ e l'*acido rosolico* $= C_{20}H_{16}O_3$, che dànno colori giallo-rossi e aranciati: e sono usati nell'analisi come indicatori. La loro costituzione è espressa dalle formole:

$$C \begin{array}{l} \diagup C_6H_4.OH \\ - C_6H_4.OH \\ \diagdown\!\!\diagdown C_6H_4{=}O \end{array} \qquad\qquad C \begin{array}{l} \diagup C_6H_3(CH_3).OH \\ - C_6H_4.OH \\ \diagdown\!\!\diagdown C_6H_4{=}O. \end{array}$$

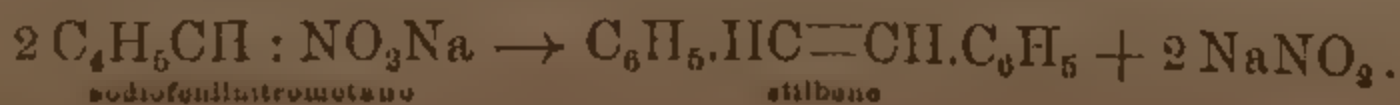
aurina — acido rosolico

È ormai accertato che molti colori vegetali, come quelli della curcuma, del campeggio, dello zafferano ed altri, sono derivati di composti consimili a quelli or ora rammentati. Anche le materie coloranti del vino rosso sembra che abbiano qualche analogia colle ftaleine.

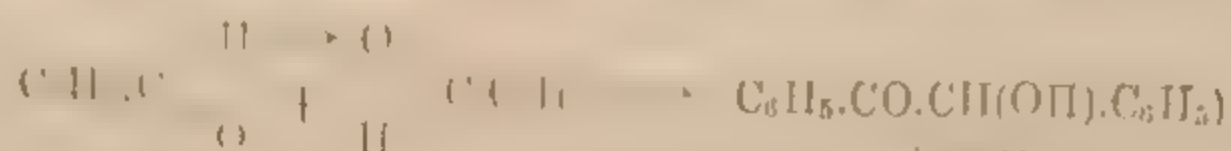
Non si possono abbandonare i derivati benzenici senza dare un cenno anche di altri idrocarburi, che sono punto di partenza di derivati numerosi ed importanti.

Dibenzile e derivati. — Il dibenzile o difeniletano simmetrico si prepara per azione del sodio sul cloruro di benzile:

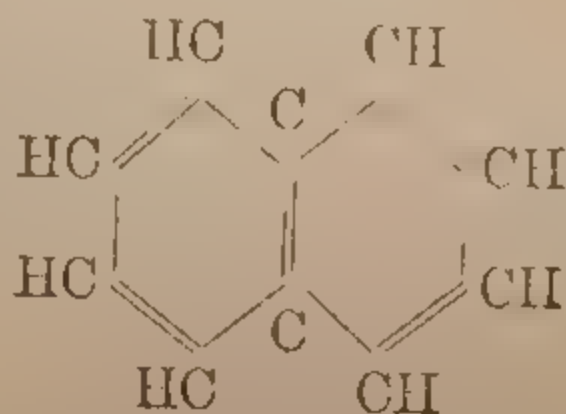
$$C_6H_5CH_2Cl + Na_2 + ClH_2C.C_6H_5 = C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}C_6H_5 + 2\,NaCl;$$

fonde a 52°.

Il difeniletilene simmetrico, detto *stilbene* $C_6H_5.HC{=}CH.C_6H_5$ si ottiene dal sodiofenilnitrometano e fonde a 125°:

$$\underset{\text{sodiofenilnitrometano}}{2\,C_4H_5CH : NO_2Na} \longrightarrow \underset{\text{stilbene}}{C_6H_5.HC{=}CH.C_6H_5} + 2\,NaNO_2.$$

Condensando due molecole di aldeide benzoica per mezzo di cianuro di potassio si ottiene un derivato del dibenzile detto *benzoino*:

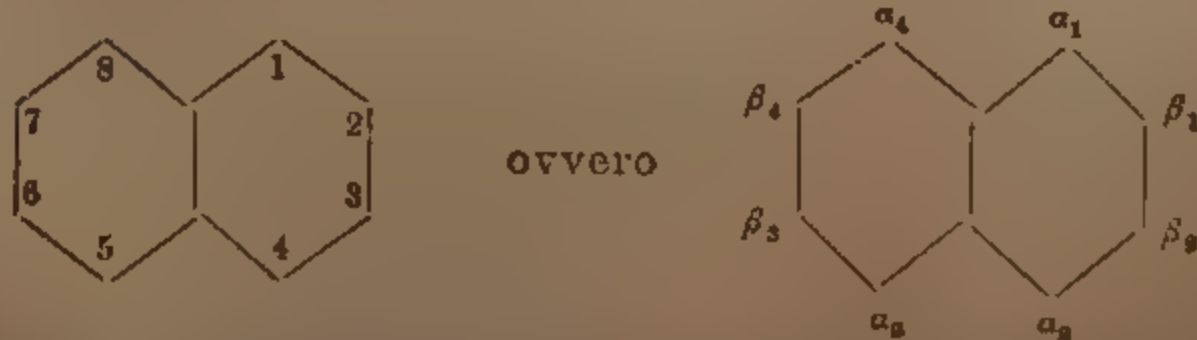
$$C_6H_5.C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + \begin{matrix}O\\H\end{matrix}C.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CO.CH(OH).C_6H_5$$

esso ha i caratteri di alcol chetonico perchè addizionando due atomi di idrogeno dà l'alcol bivalente detto *idrobenzoino*, cui spetta la formola $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).C_6H_5$ e per ossidazione dà un dichetone giallo, ben cristallizzato detto *benzile*: $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$.

102. Nuclei benzenici condensati. - ***Naftalina*** $= C_{10}H_8$. — È un idrocarburo che deriva dalla condensazione di due nuclei benzenici, che si può rappresentare con la formola:

```
        HC       CH
          /  \ C /  \
     HC //        \\ CH
       |     ||      |
     HC \\        // CH
          \  / C \  /
        HC       CH
```

Si ricava dall'olio di catrame, dal quale distilla fra 180° e 230°. Si purifica per sublimazione; e allora si presenta in lamine bianche larghe madreperlacee, fusibili a 79°; solubili nell'alcol caldo, dotate di odore empireumatico particolare.

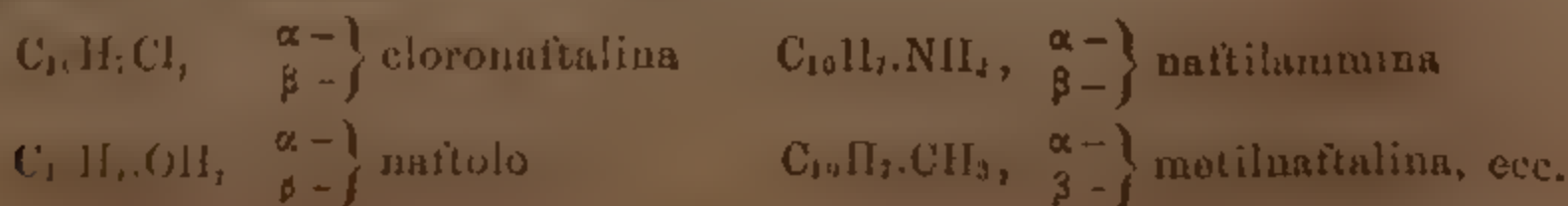
I derivati della naftalina sono numerosissimi a causa dei molti isomeri cui possono dar luogo. Restringendoci, per dare un esempio, ai soli derivati bisostituiti, è possibile ottenere 10 composti isomeri $C_{20}H_6X_2$, potendo avvenire la sostituzione dei due atomi di H in 10 diverse posizioni, se i due gruppi sostituenti sono uguali, se poi sono diversi gli isomeri possibili sono 14.

I derivati della naftalina perciò per essere contraddistinti vengono indicati numerando i posti del nucleo naftalico, ovvero con lettere greche come mostrano gli schemi:

```
      8     1                 α4     α1
   7           2         β4              β1
                   ovvero
   6           3         β3              β2
      5     4                 α3     α2
```

Addiziona assai più facilmente del benzene due o quattro atomi di idrogeno formando la *diidronaftalina* $C_{10}H_8H_2$ e la *tetraidronaftalina* $C_{10}H_8H_4$, liquidi di odore pungente, che a caldo tornano a decomporsi. Con acido iodidrico e fosforo si può idrogenare anche il secondo nucleo benzoico e si forma allora *decaidronaftalina* $C_{10}H_{18}$.

I derivati monosostituiti esistono già in due forme isomere che si distinguono colle lettere α e β; così:

$C_{10}H_7Cl$, $\left.\begin{matrix}\alpha -\\ \beta -\end{matrix}\right\}$ cloronaftalina $\qquad$ $C_{10}H_7.NH_2$, $\left.\begin{matrix}\alpha -\\ \beta -\end{matrix}\right\}$ naftilammina

$C_{10}H_7.OH$, $\left.\begin{matrix}\alpha -\\ \beta -\end{matrix}\right\}$ naftolo $\qquad$ $C_{10}H_7.CH_3$, $\left.\begin{matrix}\alpha -\\ \beta -\end{matrix}\right\}$ metilnaftalina, ecc.

L'α- **nitronaftalina** = $C_{10}H_7.NO_2$ si forma direttamente trattando [illegible]. Prismi gialli che fondono a 61° in un liquido che bolle [illegible] decomposto a [illegible]; per ulteriore nitrazione dà *di-*, *tri-*, e *tetranitronaftalina.*

La β- **nitronaftalina** si forma dalla *β-naftilammina* trasformandola prima in diazoderivato e trattando poi questo con acido nitroso in presenza di [illegible] (metodo Sandmeyer). Aghi giallo chiari, che fondono a [illegible].

L'α- **naftilammina** = $C_{10}H_7.NH_2$ si prepara per riduzione dell'α- nitronaftalina, o per riscaldamento dell'α- naftolo con ammoniaca (in presenza di $CaCl_2$, che assorbe l'acqua):

$$C_{10}H_7.OH + NH_3 = C_{10}H_7.NH_2 + H_2O.$$

Aghi o prismi incolori facilmente solubili nell'alcol, che fondono a 50° e bollono a 300°. Ha odore sgradevole, fecale, e presenta molte analogie di comportamento coll'anilina.

La β- **naftilammina** si prepara dal β- naftolo. Lamelle madreperlacee inodore che fondono a 111° e bollono a 294°. A differenza dell'isomero α- non si colora cogli ossidanti.

I due *acidi* α- e β- *naftalinsolfonici*, che si formano trattando la naftalina con H_2SO_4 concentrato, fusi cogli alcali forniscono i corrispondenti *naftoli*.

L'α- e il β- **naftolo** $C_{10}H_7.OH$ si trovano nel catrame di carbon fossile e possono ottenersi, oltre che nel modo ora ricordato, anche diazotando le naftilammine. L'α- naftolo fonde a 95° e bolle a 282°; il β- naftolo fonde a 122° e bolle a 288°. Ambedue sono facilmente volatili e possiedono il carattere di fenoli.

Anche i naftoli formano eteri: per es. l'*etere β- naftoletilico* $C_{10}H_7.O.C_2H_5$ che ha spiccato odore di frutta; gli *acetilnaftoli* $C_{10}H_7.O.C_2H_3O$, ecc.

Il **dinitro -α- naftolo** = $C_{10}H_5(NO_2)_2(OH)$ costituisce allo stato di sale di calcio il « *Giallo di Martius* » e il suo acido solfonico il « *Giallo naftolo S* » sostanze coloranti gialle assai impiegate.

Delle **diossinaftaline** $C_{10}H_6(OH)_2$ si conoscono diversi isomeri. Due di essi gli *idronaftochinoni* α- ($= \alpha_1 - \alpha_2$) e β- ($= \alpha_1 - \beta_1$) con acido cromico formano composti chinonici analogamente all'idrochinone.

L'α- e β- *naftochinone* sono rappresentate dalle formole:

CO ... CO (α)   CO ... CO (β)

Il primo (α) si forma anche per ossidazione della naftalina e dell'α- naftilammina con acido cromico, in tavole trimetriche gialle, che fondono a 125°.

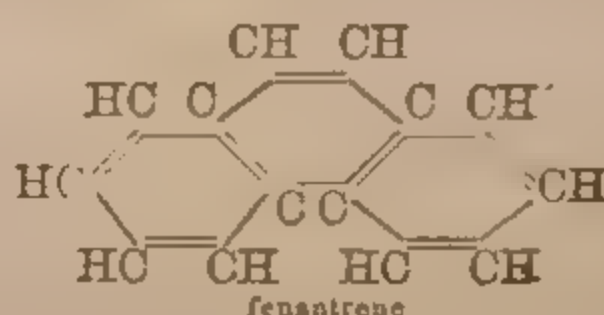
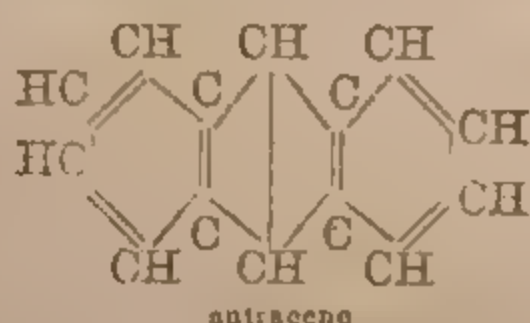
Il secondo (β) forma lamine giallo rossastre; annerisce scaldato verso 120° e non è volatile.

Per ossidazione della naftalina si ottiene facilmente l'*acido ftalico* = $C_6H_4(CO.OH)_2$. Esso forma certi prismi o fogliette, solubili nell'acqua calda, alcol ed etere, fusibili a 213°. L'acido ftalico ha la formola [esagono con COOH, COOH] e dà facilmente un'anidride $C_6H_4<^{CO}_{CO}>O$, la quale reagendo coi fenoli (v. pag. 550) dà le ftaleine.

Abbiamo visto testè la formazione della fenolftaleina: tutti i fenoli dànno analoghi derivati: colla resorcina ad esempio si ha la *resorcinftaleina* o fluorescina, il cui derivato tetrabromato detto *eosina* forma sali alcalini, che sono pregiate sostanze coloranti.

Sono isomeri dell'acido ftalico l'***acido isoftalico*** (1 : 3), che si ottiene per ossidazione del metaxilene e l'***acido tereftalico*** (1 : 4), che si ottiene ossidando il *p*-xilene, l'essenza di trementina, o l'acido *p*-toluidico con permanganato. Il primo cristallizza dall'acqua bollente e forma un sale di bario solubile, il secondo è pochissimo solubile nell'acqua, sublima indecomposto e forma un sale di bario quasi insolubile.

Antracene e ***fenantrene*** $= C_{14}H_{10}$. — Nella porzione dell'olio di catrame che bolle sopra 320° esistono due idrocarburi isomeri: il *fenantrene*, che distilla a 340°, e l'*antracene* che distilla a 351°, di costituzione diversa, come si può ben comprendere dallo studio dei derivati.

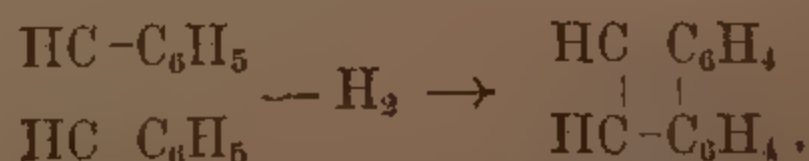
antracene fenantrene

Fra i numerosi derivati dell'antracene merita speciale ricordo l'*antrachinone* $= C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_4$, ottenuto per ossidazione; sostanza in aghi gialli, cristallizzata dall'acido acetico fonde a 277°.

Scaldando l'antrachinone con acido solforico fumante si ottiene l'*acido antrachinonmonosolfonico* $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_3.SO_3H$, il cui sale sodico per fusione con soda rimpiazza il gruppo solfonico coll'ossidrile: contemporaneamente per ossidazione all'aria (e meglio aggiungendo $KClO_3$) si forma un secondo gruppo ossidrilico. Si ottengono così diversi *diossiantrachinoni* isomeri, fra cui primeggia per importanza l'*alizarina* $= C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_2(OH)_2$ (1 : 2), materia colorante identica a quella della robbia (*Rubia tinctorum*).

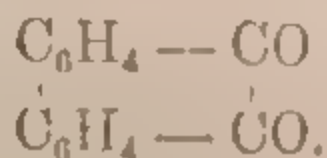
È un composto cristallizzato in aghi ranciati, fusibili a 290°, facilmente sublimabili e solubili in alcol ed etere. L'alizarina ottenuta da Graebe e Liebermann nel 1868 è il primo esempio di una materia colorante vegetale artificialmente riprodotta.

Essa ha strette relazioni con i *difenoli*, e si comporta quindi come alcol e come acido. I numerosi suoi sali sono materie coloranti bellissime, che costituiscono una serie ormai numerosa e non meno importante di quella dei colori di anilina.

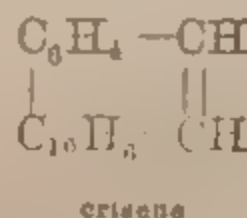
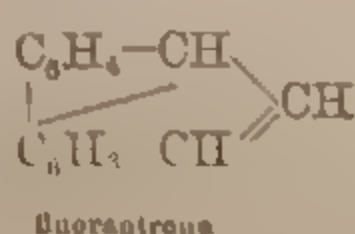
La costituzione del fenantrene è dimostrata dalla sua sintesi, che si ottiene facendo passare lo stilbene su un tubo rovente in cui perde H_2:

$$\begin{matrix} HC-C_6H_5 \\ HC\ \ C_6H_5 \end{matrix} - H_2 \rightarrow \begin{matrix} HC\ \ C_6H_4 \\ HC-C_6H_4 \end{matrix}.$$

Anche dal fenantrene si ottengono analoghi derivati, fra cui citeremo l'ossifenantrene o *fenantrolo* $C_{14}H_9OH$, il *fenantrenidrochinone*

$C_{14}H_8(OH)_2$ che per ossidazione dà il *fenantrenchinone*; questo fa in aghi giallo-ranciati fondenti a 200° e a cui spetta la formola

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - CO \\ \quad | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - CO. \end{array}$$

Nella porzione dell'olio di catrame che bolle a temperatura superiore a 300°, si trovano anche altri idrocarburi a nuclei condensati con maggior numero di atomi di carbonio, fra cui il *fluorantrene* $C_{15}H_{10}$, il *pirene* $C_{16}H_{10}$ e il *crisene* $C_{18}H_{12}$ a cui si attribuiscono le formole seguenti:

```
C6H4—CH\                        C6H4 —CH
|           >CH                  |      ||
C6H3   CH//                     C10H6  CH
```

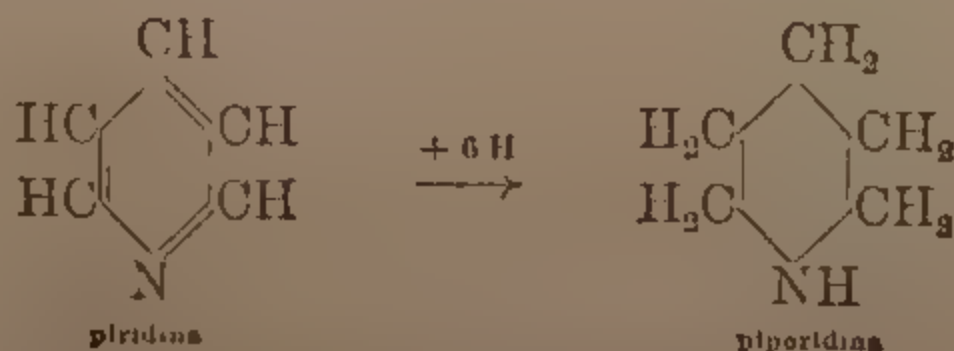
fluorantrene — pirene — crisene

Composti eterociclici.

103. **Piridina** $= C_5H_5N$. — Si trova negli *olî leggeri*, che si ottengono nella distillazione del catrame e nell'*olio di Dippel*, prodotto di distillazione delle ossa.

Allo stato di purezza è liquido incoloro, di peso specifico poco superiore all'acqua bollente a 115°. Miscibile all'acqua in qualunque rapporto, ha debole reazione alcalina e odore caratteristico, disgustoso.

È una base terziaria e dà cogli acidi prodotti di addizione, che sono sali per lo più facilmente solubili in acqua.

La piridina ridotta con idrogeno nascente (alcol e sodio) si appropria 6 atomi di idrogeno convertendosi in esaidropiridina o *piperidina*; e poichè dallo studio dei prodotti di sostituzione della piridina si può accertare che ogni atomo di carbonio è unito ad un atomo di idrogeno, potremo rappresentare la conversione della piridina in piperidina così:

```
      CH                        CH2
  HC/   \\CH                H2C/   \CH2
  HC\\   /CH     + 6 H       H2C\   /CH2
      N          ----->         NH
   piridina                  piperidina
```

Scaldando la piperidina con acido solforico si ha la trasformazione inversa. Le ragioni per cui si attribuisce alla piridina la formola riportata sopra, sono identiche a quelle che servirono a stabilire la costituzione del benzene.

```
      γ
  β1/   \β
   |     |
  α1\   /α
      N
```

I monoderivati della piridina esistono in tre forme isomere, che si designano colle lettere α, β, γ e corrispondono allo schema riportato qui di fianco. I biderivati della piridina possono esistere in sei forme isomere; così esistono sei acidi bicarbossilici corrispondenti alle sei disposizioni $\alpha\alpha_1$, $\alpha\beta$, $\alpha\gamma$, $\alpha\beta_1$, $\beta\gamma$ e $\beta\beta_1$.

Le tre ossipiridine o «*piridoni*» $C_5H_4N.OH$ (α, β e γ) si preparano specialmente dagli acidi ossipiridincarbonici per separazione di CO_2. La α- fonde a 107°, la β- a 121° e la γ a 184°. Hanno il carattere di fe-

noli e con l'et[illegible] si co[illegible] [illegible] o g[illegible]do. La γ-ossipiridina esiste [illegible] due forme tautomere, *enolica* e *chetonica*.

$$\begin{array}{ccc} & C(OH) & \\ CH & & CH \\ CH & & CH \\ & N & \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{ccc} & CO & \\ HC & & CH \\ \| & & \| \\ HC & & CH \\ & NH & \end{array}$$

Le tre *metilpiridine* $C_5H_4N.CH_3$ sono dette **picoline** e si hanno tutte e tre nel catrame e nell'olio di Dippel. Sono liquidi somiglianti alla piridina, di sgradevole odore per ossidazione dànno gli acidi α-, β- e *γ-piridincarbonico*.

L'α-picolina bolle a 129°; la β- a 142° e la γ- a 143°. Sono note anche le *etilpiridine*.

Gli acidi **piridinmonocarbonici** $C_5H_4N(CO_2H)$ si formano per ossidazione delle metilpiridine e dei composti omologhi. Riuniscono il carattere acido al carattere basico derivante dalla piridina, e possono in ciò paragonarsi alla glicocolla. Hanno i nomi e le caratteristiche seguenti:

α = *acido picolinico* P. di fus. 135° (aghi)
β = » *nicotinico* » 231° »
γ = » *isonicotinico* » 309° »

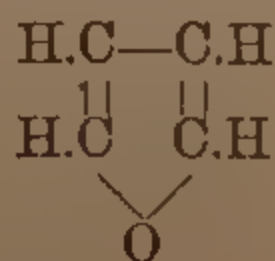
Bolliti con amalgama di sodio in soluzione alcalina perdono NH_3 e dànno ossiacidi bibasici della serie grassa.

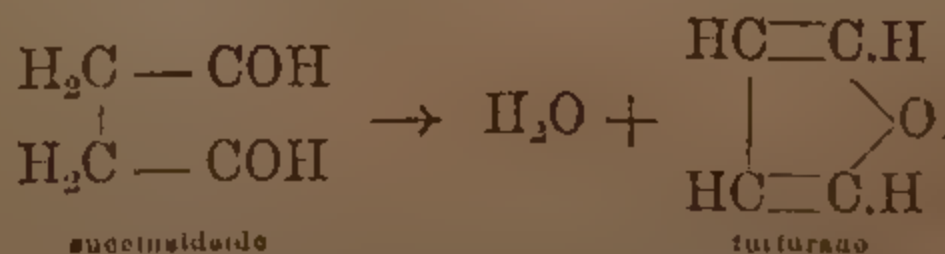
Degli acidi *piridindicarbonici* $C_5H_3.N(CO_2H)_2$ sono noti i sei isomeri (vedi sopra) e fra essi sono importanti i due seguenti:

α-γ = *acido chinolinico* P. di fus. 190°
α-β = » *lutidinico* » 235°.

Gli *idroderivati* della piridina sono pure molto numerosi. Possono esistere *di-*, *tetra-* ed *esaidropiridine*, quest'ultime dette *piridine*. Alcuni dei più importanti di tali derivati saranno da noi descritti fra gli alcaloidi (v. *coniina* e *nicotina*).

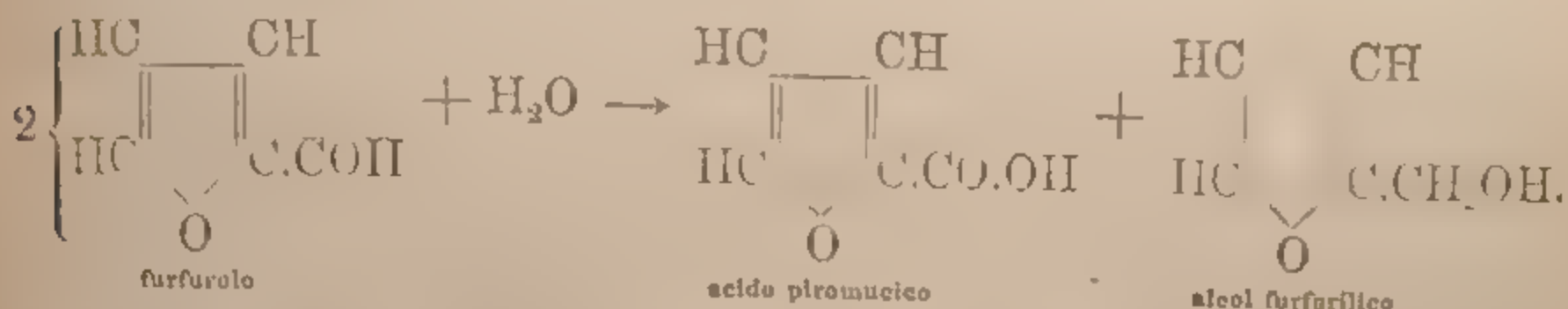
104. Furfurano o furano $= C_4H_4O$. — È un liquido insolubile in acqua, di odore caratteristico, che bolle a 36° e trovasi nel primo distillato del catrame di pino. Non è importante di per sè; ma per alcuni suoi derivati. La sua formola di costituzione è la seguente:

$$\begin{array}{ccc} H.C & - & C.H \\ \| & & \| \\ H.C & & C.H \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & O & \end{array}$$

e si deduce dal fatto che può ottenersi il furano sottraendo acqua alla aldeide succinica:

$$\underset{\text{succinaldeide}}{\begin{array}{l} H_2C - COH \\ \;| \\ H_2C - COH \end{array}} \rightarrow H_2O + \underset{\text{furfurano}}{\begin{array}{l} HC = C.H \\ |\qquad\;\; \rangle O \\ HC = C.H \end{array}}$$

I derivati più importanti del furano sono l'*acido piromucico* $C_4H_3O.CO.OH$ e specialmente l'aldeide corrispondente (*furanaldeide*) detta **furfurolo**, che si ottiene per distillazione secca di molte sostanze organiche (v. pag. 489) e possiede tutte le caratteristiche di

un'aldeide aromatica. Infatti con reazione analoga a quella citata per l'aldeide benzoica, dà con potassa caustica una molecola dell'acido ed una dell'alcol corrispondente:

$$2\left\{\begin{matrix} HC\!-\!-\!CH \\ \| \quad \| \\ HC \quad C.COH \\ \diagdown\diagup \\ O \end{matrix}\right. + H_2O \longrightarrow \begin{matrix} HC\!-\!-\!CH \\ \| \quad \| \\ HC \quad C.CO.OH \\ \diagdown\diagup \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} HC \quad CH \\ | \\ HC \quad C.CH_2OH. \\ \diagdown\diagup \\ O \end{matrix}$$

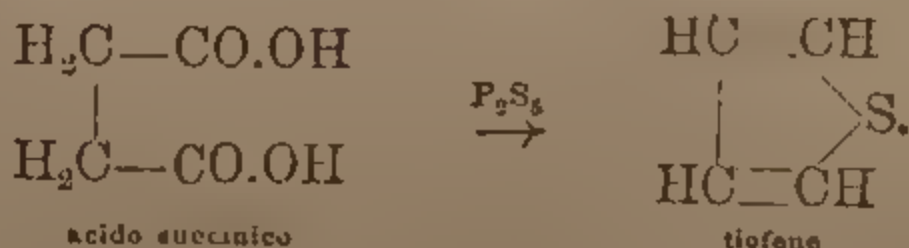
furfurolo — acido piromucico — alcol furfurilico

Le proprietà fisiche di questa sostanza sono state descritte a pag. 489.

105. **Tiofene** $= C_4H_4S$. — Anche questo composto rassomiglia assai pel suo comportamento al benzene e appartiene alle sostanze aromatiche. Trovasi nei prodotti volatili della distillazione del catrame insieme al benzene, come i suoi omologhi superiori (metil e dimetil-tiofene) accompagnano il toluene e lo xilene di ugual provenienza. È un liquido rifrangente, che bolle a 81°, di debole odore, e poco più pesante dell'acqua. La sua formola di struttura è tale che può considerarsi come un omologo del furano in cui all'ossigeno fu sostituito lo zolfo. Ed estendendo a questo composto l'ipotesi del Thiele relativa al benzene, si può supporre che le due valenze latenti dello zolfo, in unione ai due doppi legami, formino un sistema senza valenze parziali, cioè:

$$\begin{matrix} HC\!-\!CH \\ \| \quad \| \\ HC \quad CH \\ \diagdown\diagup \\ S \end{matrix} \quad \text{ovvero:} \quad \begin{matrix} HC\frown CH \\ \| \quad \| \\ HC \quad CH \\ \diagdown\diagup \\ S. \end{matrix}$$

Si ottiene infatti dall'acido succinico per azione del pentasolfuro di fosforo:

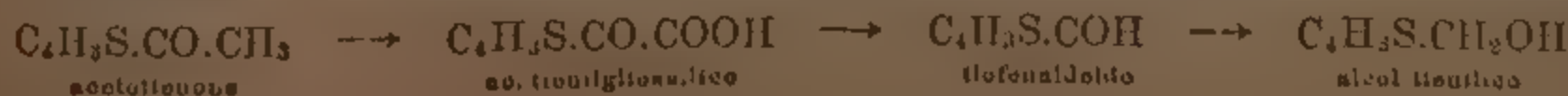
$$\begin{matrix} H_2C\!-\!CO.OH \\ | \\ H_2C\!-\!CO.OH \end{matrix} \xrightarrow{P_2S_5} \begin{matrix} HC \quad CH \\ | \quad \quad \rangle S. \\ HC\!=\!CH \end{matrix}$$

acido succinico — tiofene

Il tiofene forma derivati alogenici anche più facilmente del benzene; con H_2SO_4 reagisce energicamente e dà acidi solfonici.

Facendo passare i vapori di tiofene nell'acido nitrico fumante a freddo si formano due nitroderivati del tiofene il *mono-* e *dinitrotiofene*. Il primo di essi è solido, fonde a 44° e bolle a 224° ed ha odore simile al nitrobenzene; per riduzione dà l'*amminotiofene* o *tiofenina*, che a differenza dell'anilina è poco stabile. Forma però un cloridrato assai stabile.

Il tiofene dà con cloruro di acetile (in presenza di $AlCl_3$) l'*acetotienone* $C_4H_3S.COCH_3$.

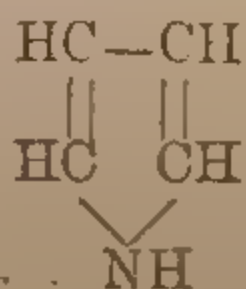
Questo per ossidazione dà *acido tienilgliossilico* e acido α-*tiofenico*. L'acido *tienilgliossilico* scaldato perde CO_2 e dà *tiofenaldeide* e questa per riduzione l'*alcol tienilico*:

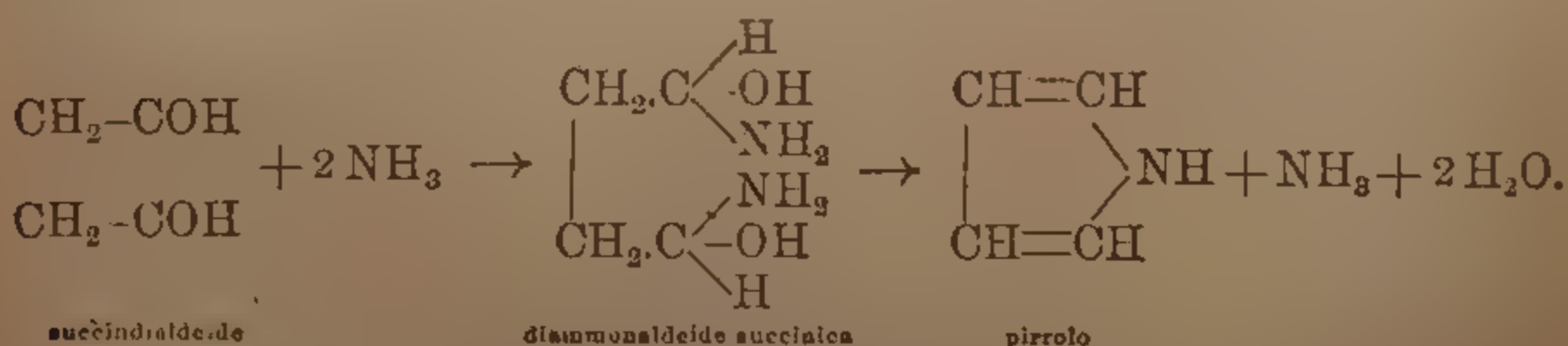
$$\underset{\text{acetotienone}}{C_4H_3S.CO.CH_3} \longrightarrow \underset{\text{ac. tienilgliossilico}}{C_4H_3S.CO.COOH} \longrightarrow \underset{\text{tiofenaldeide}}{C_4H_3S.COH} \longrightarrow \underset{\text{alcol tienilico}}{C_4H_3S.CH_2OH}$$

Gli omologhi del tiofene: *tiotolene* $C_4H_3S(CH_3)$, tioxene $C_4H_2S(CH_3)_2$, ecc. ottengono [illegible] 1,4 dichetoni scaldati con pentasolfuro di fosforo.

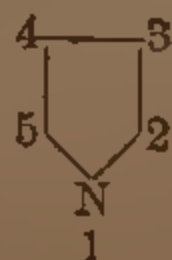
166. **Pirrolo** — C_4H_5N. — È questo il più importante dei composti eterociclici con nucleo formato da cinque atomi. Le sue proprietà sono molto simili a quelle di alcuni composti aromatici, segnatamente a quelle del fenolo.

Il pirrolo trovasi in piccola quantità nel catrame del carbon fossile, in quantità maggiore nell'olio ottenuto per distillazione a secco dalle ossa digrassate (*olio di Dippel*), da cui si può ottenere puro. Molte sostanze naturali ne contengono il nucleo molecolare e tra queste importantissime le materie coloranti del sangue, dei corpi clorofilliani e molti alcaloidi, come la *nicotina*, gli alcaloidi della ***belladonna*** e della ***coca***.

È un olio incoloro un po' più leggero dell'acqua, bolle a 130°, e alla luce si colora presto in bruno. I suoi vapori colorano in rosso vivo un fuscello d'abete bagnato con acido cloridrico; la sua formola di costituzione è la seguente:

```
HC — CH
||    ||
HC    CH
  \  /
   NH
```

dedotta dalle sue relazioni col tiofene e col furano e dalla sua sintesi con succinaldeide e ammoniaca:

```
                           H
                          /
CH2-COH           CH2.C<-OH        CH==CH
                          \NH2     |      \
        + 2 NH3 →  |       NH2  →  |       >NH + NH3 + 2 H2O.
CH2-COH                   /        |      /
                  CH2.C<-OH        CH==CH
                          \H
succindialdeide   diammonaldeide succinica   pirrolo
```

I derivati del pirrolo si designano indicando il luogo di sostituzione nel nucleo con lettere greche o con numeri secondo gli schemi seguenti:

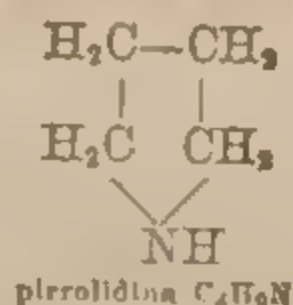
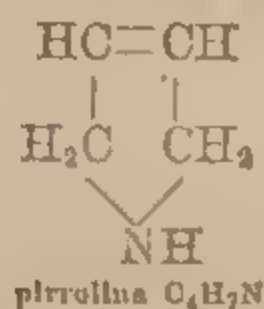
```
β1 ——— β              4 ——— 3
|       |             |       |
α1      α    ovvero:  5       2
  \   /                 \   /
    N                     N
                          1
```

Citiamo ad esempio fra i suoi omologhi:

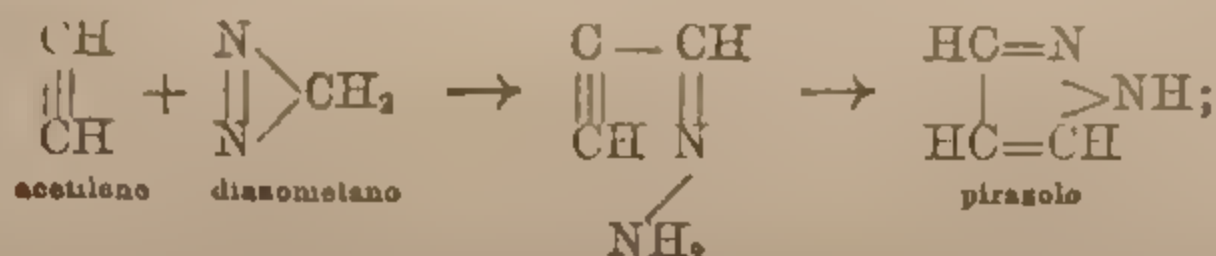
L'α-*metil pirrolo*, che bolle a 148°; il β-*metil pirrolo* che bolle a 143° e l'α-β-*dimetilpirrolo* che bolle a 165° e che si trovano nell'olio di Dippel.

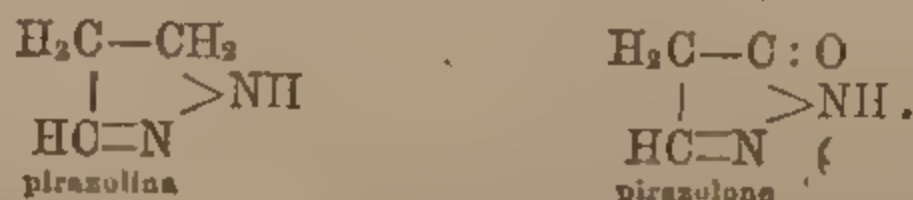
Cogli alogeni dà assai facilmente prodotti di sostituzione.

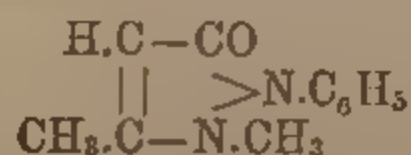
I mono- e i di-cloropirroli sono instabili. Il *tetraiodopirrolo*, detto commercialmente *iodolo*, ed assai usato in medicina, si ottiene trattando il pirrolo con soluzione alcolica di iodio in presenza di alcali. Per azione di CO_2 sul pirrolato potassico (analogamente a ciò che accade pei fenati alcalini) si ottengono gli *acidi carbopirrolici* (specialmente l'α-) $C_4H_3(CO_2H)NH$.

Per riduzione con l'idrogeno nascente si ottengono prima la *pirrolina*, [illegible] fumante, che bolle a 91° poi la *pirrolidina*, liquido che bolle a [illegible].

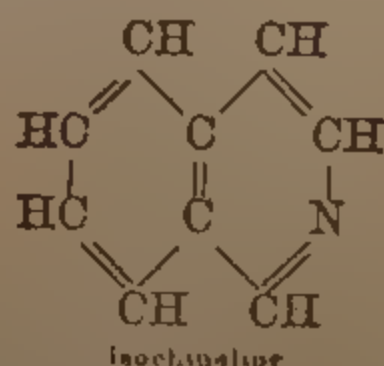
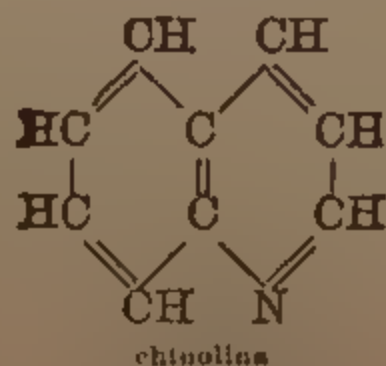
```
HC═CH              H2C—CH2
 |   |              |    |
H2C  CH2           H2C  CH2
   \ /                \ /
   NH                 NH
pirrolina C4H7N    pirrolidina C4H9N
```

Appartiene a questa serie di composti anche il pirazolo $C_3H_4N_2$, che si ottiene per azione del diazometano $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} > CH_2$, sull'acetilene $\begin{matrix} C.H \\ \||| \\ C.H \end{matrix}$:

```
CH      N                 C — CH           HC═N
|||  +  || >CH2   →      |||   ||    →      |    >NH;
CH      N                 CH   N           HC═CH
acetilene diazometano          /            pirazolo
                             NH2
```

da questo si ottiene per riduzione il diidroderivato, la pirazolina $C_3H_6N_2$, che per azione del bromo dà il derivato chetonico detto pirazolone:

```
H2C—CH2              H2C—C:O
 |     >NH            |     >NH.
HC═N                 HC═N
pirazolina           pirazolone
```

Un derivato assai importante di quest'ultimo è il dimetilfenilpiranzolene:

```
    H.C—CO
     ||    >N.C6H5
CH3.C—N.CH3
```

noto in medicina col nome di *antipirina*. Si ottiene condensando l'etere acetacetico colla metilfenilidrazina. Cristallizza in aghi bianchi, fonde a 113°.

107. Prodotti di condensazione del nucleo benzenico con nuclei eterociclici. - *Chinolina* = C_9H_7N. — Si trova nel catrame di carbon fossile e nell'olio animale; è però assai difficile purificarla e si prepara ordinariamente per sintesi. È un liquido incoloro, fortemente rifrangente di odore caratteristico, bolle a 236° ed ha la densità = 1,108. Presenta i caratteri di una base terziaria, cioè non contiene idrogeno unito all'azoto e la sua formola di struttura è:

```
     CH   CH                 CH   CH
   //  \ /  \\             //  \ /  \\
 HC     C     CH         HC     C     CH
  |     ||    |           |     ||    |
 HC     C     CH         HC     C     N
   \\  / \  //             \\  / \  //
     CH   N                  CH   CH
   chinolina               isochinolina
```

risulta perciò dalla condensazione di una molecola di benzene con una di piridina. Ha per isomero l'*isochinolina*, che differisce per la posizione dell'atomo di azoto, essa è un liquido incoloro che bolle a 237° e fonde (dopo solidificata) a + 21°.

Indolo = C_8H_7N. — Questo composto è importante per le sue relazioni coll'indaco. Esso contiene un nucleo benzenico condensato con un nucleo pirrolico, è quindi:

```
       CH
     //  \
  HC      C — CH
   |      ||   ||
  HC      C    CH
    \\   / \  /
     CH     NH
```

e della sua proprietà analoghe al pirrolo; dei suoi più importanti derivati parliamo qui appresso a proposito dell'*indaco*.

108. **Indaco e derivati.** — Si ottiene questa notissima materia colorante dalle varie specie di *Indigofera* nonchè dall'*Isatis tinctoria*, e dal *Polygonum tinctorium*, facendo macerare fusti e foglie di queste piante affinchè fermentino. Poscia agitando i liquidi a contatto dell'aria si forma un precipitato azzurro, che, depurato e seccato, costituisce l'indaco del commercio, miscuglio di sostanze fra cui predomina la *indigotina* o *azzurro d'indaco* $= (C_{16}H_{10}N_2O_2)$, che è la vera sostanza colorante di questo importante prodotto. Nella pianta la materia azzurra non è bell'e formata, ma si produce nella macerazione per lo sdoppiamento di un glucoside senza colore, che preesiste ed è denominato *indicano*, in indigotina e glucosio.

L'indigotina pura si ottiene depurando l'indaco del commercio. Non si scioglie nell'alcol, nè nell'etere; si scioglie bene nell'essenza di tremeritina. L'acido solforico concentrato e il disolforico, sciolgono facilmente l'indaco, dando luogo alla formazione di due composti, l'acido *monosolfoindigotico*, o solfopurpurico e l'acido *disolfoindigotico*. Il sale di sodio del primo di questi acidi, o solfoingotato di sodio, è chiamato anche *carminio d'indaco*, e si mette in commercio in massa pastosa.

Per mezzo degli agenti riduttori, in soluzione alcalina (col solfato ferroso o col glucosio) fissa due atomi di idrogeno e si scolora, convertendosi in *indaco bianco* $= C_{16}H_{12}N_2O_2$, che è la *leucobase* dell'indaco bleu.

Ossidando l'indigotina coll'acido nitrico diluito e bollente si ottiene l'*isatina* — $C_6H_4<^{CO}_{N}\geqslant C.OH$ sostanza cristallina, di color rossastro, solubile nell'acqua bollente e nell'alcol.

L'*isatina* è l'anidride dell'acido isatinico $= C_8H_7NO_3 = C_6H_4<^{CO.CO_2H}_{NH_2}$, che è un derivato dell'*indolo* $= C_8H_7N$ e precisamente è *triossindolo*, o meglio *acido amminobenzoilformico*.

$$\underset{\text{ac. isatinico}}{C_6H_4<^{CO.CO_2H}_{NH_2}} - H_2O \longrightarrow \underset{\text{isatina}}{C_6H_4<^{CO}_{N}\geqslant C(OH)}.$$

L'isatina si prepara sinteticamente dall'acido fenilacetico, e dal suo cloruro si ricava artificialmente la indigotina pura, come fece per primo il Baeyer.

Infatti l'isatina con PCl_5 dà il corrispondente cloro $C_6H_4<^{CO}_{N}\geqslant CCl$ che per riduzione con zinco ed acido acetico dà l'indaco come mostra lo schema:

$$C_6H_4<^{CO}_{N}\geqslant C\,\underset{H\;H}{Cl} + \underset{H\;H}{Cl}\,C\leqslant^{CO}_{N}>C_6H_4 \longrightarrow \underset{\text{indaco}}{C_6H_4<^{CO}_{NH}>C.C<^{CO}_{NH}>C_6H_4}.$$

L'indigotina è dunque il prodotto della concatenazione di due molecole di indolo.

Si è ottenuta la sintesi dell'indigotina anche fondendo la fenilglicocolla $C_6H_5.NH.CH_2.CO_2H$ con alcali caustici (Heumann):

$$\underset{\text{fenilglicocolla}}{C_6H_5-^{HO_2C}_{NH}>CH_2} \longrightarrow \underset{\text{indossile}}{C_6H_4<^{C(OH)}_{NH}\geqslant CH} + H_2O$$

L'indossile per ossidazione all'aria in soluzione alcalina dà poi l'indaco.

Fabbricazione artificiale dell'indaco. — Oltre la sintesi dovuta a Heumann che abbiamo sopra accennata, altre sintesi dell'indaco sono state applicate industrialmente in questi ultimi anni per preparare questa pregevole sostanza colorante. Ma di tutti questi processi, quello che ha preso il massimo sviluppo e che è risultato il più economico è quello della « Badische Anilin und Sodafabrik », che utilizza come materia prima la naftalina. Questa ossidata con acido solforico fumante dà l'anidride dell'acido ftalico $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ e la anidride ftalica per semplice azione dell'ammoniaca dà la ftalimmide $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH$. — La ftalimmide per azione di ossidati (ipoclorito di sodio) dà l'acido antranilico $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\NH_2\end{matrix}\right.$, che combinandosi coll'acido monocloroacetico dà l'acido fenilglicin *o*-carbonico $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\NH.CH_2.CO_2H\end{matrix}\right.$. Fondendo questo in determinate condizioni colla potassa caustica si ottiene acido indossilico $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COH\\NH\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H$ e poi indossile, che per semplice ossidazione all'aria dà l'indaco. Tutti i passaggi successivi sono riassunti nel seguente specchio:

naftalina → anidride ftalica ($C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O$) → ftalimmide ($C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH$) → acido antranilico ($C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\NH_2\end{matrix}\right.$) →

$\xrightarrow{+CH_2Cl.CO_2H}$ = HCl + acido fenilglicin-o-carbonico ($C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\NH.CH_2.CO_2H\end{matrix}\right.$) → acido indossilico ($C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COH\\NH\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H$) →

→ indossile ($C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}\right\rangle CH$) $\xrightarrow[+O]{2\text{ mol. di indossile}}$ indaco ($C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C=C\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$)

Alcaloidi.

109. **Proprietà generali degli alcaloidi.** — Abbiamo già definito questi composti azotati come basi organiche, che dànno origine a combinazioni somiglianti a quelle dell'ammoniaca, riunendosi cogli acidi integralmente e producendo sali cristallizzabili.

La prima scoperta di un'alcaloide è dovuta a Serturner, che nel 1806 isolò la *morfina* dall'oppio, e ne riconobbe la natura basica. Dopo di lui si ricercarono da molti scienziati i principî attivi della massima parte dei medicamenti vegetali più energici, e se ne ottennero numerosi alcaloidi.

Gli alcaloidi sono essenzialmente costituiti da carbonio, azoto e idrogeno: alcuni contengono ossigeno, altri no. Quelli senza ossigeno in generale, sono liquidi o volatili; gli altri sono solidi, cristallizzabili, e stabili alla temperatura ordinaria. Sono poco solubili nell'acqua;

ma tutti si sciolgono bene nell'alcol. Hanno sapore amaro, e reazione più o meno alcalina.

Dalle loro soluzioni si possono precipitare con la potassa, coll'ammoniaca, col tannino, col cloruro di platino, coll'acido fosfomolibdico, ecc. Sono per la maggior parte levogiri, e in generale potentemente venefici.

Distillati a secco con potassa si scompongono e sviluppano basi speciali, quali per es. la *metilammina* $= CH_3NH_2$, la *chinolina* $= C_9H_7N$, la *lepidina* $= C_9H_6N.CH_3$, la *piridina* $= C_5H_5N$, la *picolina* $= C_5H_4N.CH_3$.

La costituzione chimica di alcuni alcaloidi è ben conosciuta, di altri no. La maggior parte di essi sono ammine secondarie e terziarie: parecchi derivano poi certamente dalla chinolina, ed altri dalla piridina.

Gli alcaloidi esistono nelle piante combinati cogli acidi più comuni di queste (malico, citrico, tannico, acetico) e con certi acidi speciali, come l'acido meconico nell'oppio.

Se gli alcaloidi sono volatili, si distilla la pianta con soda; l'alcaloide (base più debole della soda) distilla, e si raccoglie saturandolo con acido solforico. La soluzione del solfato alcaloidico si concentra, si fa cristallizzare; il sale ottenuto si purifica sciogliendolo in alcol ed etere; poi si distilla nuovamente con soda.

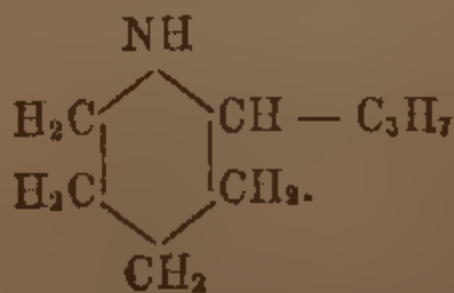
Se gli alcaloidi non sono volatili si trattano le piante con acqua acidulata con acido cloridrico. Gli alcaloidi si combinano con questo ed i rispettivi cloridrati si disciolgono; la soluzione acida filtrata si precipita con calce o magnesia. L'alcaloide libero precipitato, si scioglie con solventi appropriati, dai quali poi può ottenersi cristallizzato con l'evaporazione.

110. Alcaloidi privi di ossigeno. — A questa categoria appartengono le basi piridiche e chinoliniche sopra rammentate.

Si formano queste sostanze oltre che nella distillazione secca degli alcaloidi, anche nella distillazione del carbon fossile (e perciò trovansi nell'olio di catrame) e nella distillazione secca delle ossa. Nelle piante esistono alcuni di questi alcaloidi senza ossigeno, e son ben conosciuti la *coniina*, la *nicotina*, e la *sparteina*.

Coniina o *conicina* $= C_8H_{17}N$. — Esiste nella cicuta maggiore (*conium maculatum*), da cui fu ottenuta nel 1827.

Si estrae nel modo che abbiamo accennato per gli alcaloidi volatili. È un liquido senza colore, oleoso, di forte odore viroso, nauseante, che bolle a 168°. È più leggiera dell'acqua e non vi si scioglie quasi punto. Si scioglie molto bene nell'alcol, e un poco anche nell'etere. Ha reazione fortemente alcalina e si combina integralmente cogli acidi formando sali deliquescenti. La coniina è veleno narcotico potentissimo. Ladembourg ha riprodotto per sintesi questo alcaloide; il quale è identico alla α-propil-piperidina:

```
            NH
       H2C/    \CH — C3H7
       H2C\    /CH2.
            CH2
```

La coniina è una ammina secondaria, come si rileva dal fatto che con

ioduro metilico reagisce formando una metilconiina, della composizione espressa della formola: $C_8H_{16}N.CH_3$.

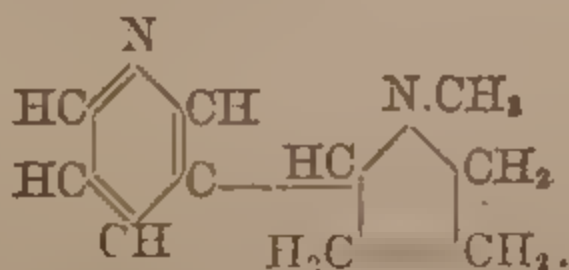
Distillando l'aldeide butirrica con ammoniaca, Ugo Schiff ottenne un isomero della coniina: la paraconiina, che bolle a 168°, ed è una ammina terziaria.

Nicotina $= C_{10}H_{14}N_2$. — La nicotina è l'alcaloide del tabacco. È contenuta in proporzione variabile nei prodotti di varia provenienza e preparazione, da 2 a 4 %. Si estrae nel solito modo che dicemmo usarsi per gli alcaloidi volatili.

È sostanza liquida, oleosa, senza colore, trasparente e scorrevole. All'aria ingiallisce, e poi imbrunisce, alterandosi. Ha odore viroso penetrante. È più pesante dell'acqua, nella quale però si scioglie bene; si scioglie pure assai facilmente nell'alcol, nell'etere, negli olii essenziali, ecc. Bolle a 247°. Ha reazione fortemente alcalina: forma sali difficilmente cristallizzabili perchè deliquescenti.

È fra i veleni più potenti che si conoscano, giacchè bastano poche goccie per uccidere istantaneamente gli animali. Da ciò derivano i danni dell'uso del tabacco, che sarebbero anche più gravi, se l'organismo animale non avesse un notevole adattamento all'uso dei veleni, specialmente di natura organica.

La costituzione della nicotina risulta dalla unione di un nucleo piridinico con un nucleo pirrolico; è infatti piridin-tetraidrometilpirrolo:

```
          N
    HC//  \CH       N.CH3
    HC\\  /C——HC/     \CH2
          CH       H2C———CH2.
```

La nicotina è una diammina terziaria.

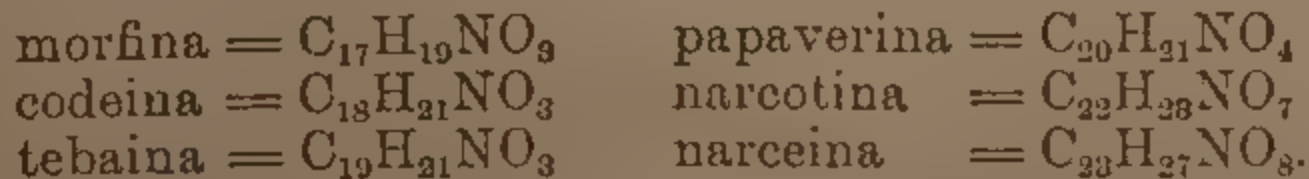
La *Sparteina* $C_{15}H_{26}N_2$ trovasi nello *Spartium scoparium* ed è usata in medicina. È un olio spesso, incoloro, che bolle a 325°; è base biacida, terziaria, satura.

111. Alcaloidi dell'oppio.

— Incidendo le capsule del papavero sonnifero ne esce un succo lattiginoso, che presto si rapprende, e disseccato costituisce l'*oppio* del commercio.

L'oppio è sostanza complessa, che contiene insieme a molte sostanze gommose e resinose anche molti alcaloidi combinati ad acidi diversi, fra i quali l'acido lattico e un acido particolare dell'oppio che dicesi *meconico* $= C_7O_7H_4 . 3\,H_2O$. A questi alcaloidi l'oppio deve le azioni medicamentose energiche e preziose per le quali è adoperato.

Gli alcaloidi principali, che, con procedimenti lunghi e complicati, che non possono descriversi in questo corso elementare, si estraggono dall'oppio sono i seguenti:

morfina $= C_{17}H_{19}NO_3$	papaverina $= C_{20}H_{21}NO_4$
codeina $= C_{18}H_{21}NO_3$	narcotina $= C_{22}H_{23}NO_7$
tebaina $= C_{19}H_{21}NO_3$	narceina $= C_{23}H_{27}NO_8$.

Gli alcaloidi, che più abbondano, sono la morfina e la narcotina, e più usati sono la morfina e la codeina. La tebaina è la più violenta nelle sue azioni e perciò non è che raramente adoperata.

Tutti questi alcaloidi sono ammine terziarie.

Morfina $= C_{17}H_{17}(OH)_2NO.H_2O$. — Della morfina, come più importante, diremo qualche cosa in particolare.

La morfina è contenuta nel buon oppio nella proporzione da 10 a 15 %.

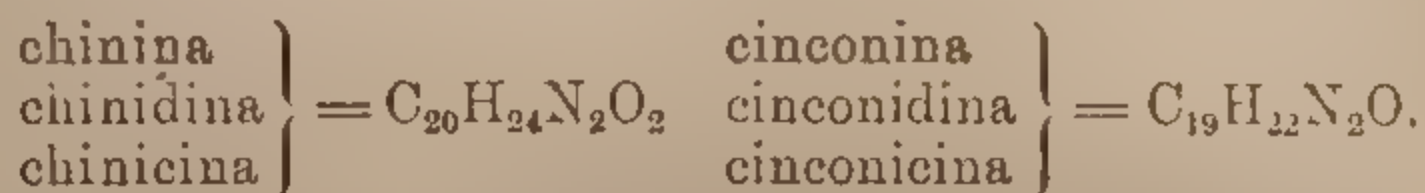
Si estrae questo alcaloide trattando l'oppio con acqua; alla soluzione acquosa si aggiunge polvere di marmo finissima, e si evapora fino a che abbia

acquistato consistenza sciropposa. La massa raffreddata si riprende con acqua e si filtra per separare il meconato di calcio. Si concentra, si aggiunge poco acido cloridrico, e con lungo riposo si fa cristallizzare il cloridrato. Dal cloridrato coll'aggiunta di ammoniaca si ottiene la morfina precipitata.

La morfina cristallizza in prismi senza colore, trasparenti, fortemente amari, e quasi insolubile nell'acqua, affatto insolubile nell'etere, nel cloroformio, nelle essenze; si scioglie bene invece nell'alcol acquoso.

Forma sali cristallizzabili, solubili per la maggior parte nell'acqua. Dalle acque madri della preparazione della morfina si può con procedenti speciali ottenere la **codeina**, che è metilmorfina: $C_{17}H_{17}NO<^{OH}_{O.CH_3}$ (Grimaux).

112. Alcaloidi della china. — Dalle varie specie del genere *Chinchona*, piante arboree della famiglia delle Rubiacee, che prosperano nell'America meridionale, nel Perù e nel Cile, si estraggono varî alcaloidi, alcuni dei quali fra loro isomeri; e cioè:

$$\left.\begin{matrix}\text{chinina}\\\text{chinidina}\\\text{chinicina}\end{matrix}\right\} = C_{20}H_{24}N_2O_2 \qquad \left.\begin{matrix}\text{cinconina}\\\text{cinconidina}\\\text{cinconicina}\end{matrix}\right\} = C_{19}H_{22}N_2O.$$

Questi alcaloidi sono contenuti in prevalenza nella corteccia dei suddetti alberi, nella proporzione variabile da 0,2 a 3%; e sono essi che conferiscono alla china le note proprietà febbrifughe. Nella china sono combinati all'acido chinotannico, analogo ai tannini.

Chinina $= C_{20}H_{24}N_2O_2$. — La chinina è il più abbondante e il più importante degli alcaloidi delle chine.

Si estrae trattando la corteccia polverizzata con acqua calda acidulata con acido cloridrico. Si filtra e si ripete il trattamento più volte; dalla soluzione si precipita la chinina con soda. Il precipitato si scioglie con acido solforico e alcol; si fa cristallizzare la soluzione alcolica e si separa il *solfato di chinina* $= (C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 . 8\,H_2O$, sale poco solubile nell'acqua, cristallizzabile in aghi lucenti, più solubile assai nell'acqua acidulata con cui forma *bisolfato*, la cui soluzione è fluorescente. È adoperato comunemente in medicina. Da esso mediante gli alcali si può ottenere la chinina precipitata.

La chinina è amorfa, amara, quasi insolubile nell'acqua, molto solubile nell'alcol, nell'etere nel cloroformio e nel petrolio caldo, da cui si depone col raffreddamento: per questa ragione sono usati nella sua preparazione il petrolio o la *ligroina* in luogo dell'alcol. È una base biacida, che dà sali primarî e secondari (per es. cloruro o cloridrato) con HCl e bicloruro con 2 HCl, i secondi più solubili, sono più di frequente impiegati.

Oltre il solfato, di cui abbiamo parlato incidentalmente, forma molti sali coi diversi acidi, quasi tutti usati in medicina. Sarà utile avvertire che i sali di chinina chiamati impropriamente in commercio *bisolfato di chinina* e *bicloruro di chinina* sono i sali secondarî o neutri e rispondono alle formole $C_{20}H_{24}N_2O_2H_2SO_4$ e $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2\,HCl$; mentre vengono designati col nome di solfato e cloruro (o cloridrato) i sali primarî o basici $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.H_2SO_4$ e $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl$. La chinina è la ossimetilcinconina.

Cinconina $= C_{19}H_{22}N_2O$. — La cinconina è prodotto secondario della preparazione della chinina. È sostanza bianca cristallina, poco solubile nell'alcol, insolubile affatto nell'etere. I suoi sali sono più solubili di quelli di chinina nell'acqua e nell'alcol. Ha azione medicamentosa poco energica.

Gli altri alcaloidi delle chine hanno poca o nessuna importanza. Scaldati con potassa caustica producono tutti, fra i varî composti, la chinolina.

113. Alcaloidi delle stricnacee. — Varie piante del genere *Strychnos* (Loganiacee) contengono due alcaloidi, la *stricnina* e la

brucina; e principalmente i semi della *noce vomica*, i semi della *fava di S. Ignazio*, oltre ad altre piante meno comuni, speciali dei paesi tropicali dell'Asia e dell'Africa.

Anche la *curarina*, che è il veleno del *curaro vegetale*, proviene da alcune stricnacee. È adoperato da alcuni popoli selvaggi per avvelenare le freccie. Il *curaro animale* è prodotto di secrezione di un batracio.

Stricnina $= C_{21}H_{22}N_2O_2$. — La stricnina si ottiene dalla noce vomica e dalle fave di S. Ignazio ridotte in polvere, con metodo analogo a quello descritto in genere per gli alcaloidi ossigenati, ed in speciale per la conina. La stricnina si ottiene sempre commista a *brucina* $= C_{23}H_{26}N_2O_4$ (con 2 o 4 H_2O). — Si separano l'uno dall'altro questi due alcaloidi riducendoli in nitrati. Il nitrato di stricnina, meno solubile di quello di brucina, presto si separa in cristalli aghiformi.

Un chilogrammo di noce vomica può contenere fino a due grammi di stricnina. Tanto la noce vomica che i sali di stricnina sono usati a piccolissime dosi come medicamento.

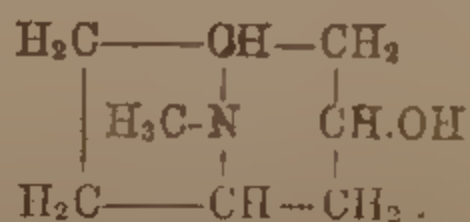
La stricnina è bianca, senza odore, cristallizzata in prismi, dotata di un sapore amaro persistente e fortissimo. È pochissimo solubile nell'acqua e nell'etere, solubile solo nell'alcol diluito e non nell'alcol assoluto. È veleno fra i più potenti.

La **brucina** in soluzione solforica è impiegata come reattivo sensibilissimo per ricercare i nitrati nelle acque.

La brucina è molto meno usata della stricnina. Entrambi questi alcaloidi sono ammine terziarie.

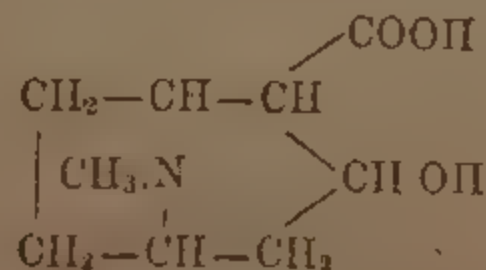
La brucina è stricnina nella quale 2 H sono sostituiti da due gruppi ossimetilici $= 2(O.CH_3)$ (Shenstone, Hanssen). La sua formola può scriversi perciò: $C_{21}H_{20}(OCH_3)_2N_2O_2$.

Atropina e cocaina. — Il primo di questi alcaloidi trovasi nella *belladonna* (*Atropa Belladonna*) e nel frutto dello *Stramonio* (*Datura stramonium*). La base fondamentale dell'atropina e della cocaina è la *Tropina* $C_8H_{15}NO$, che ha la struttura:

```
H2C——————CH—CH2
 |        |   |
 | H3C-N     CH.OH
          |   |
H2C——————CH—CH2 .
```

L'atropina è l'etere della tropina coll'*acido tropico* od α- fenil -β- ossipropionico $C_6H_5.CH{<}^{CH_2OH}_{COOH}$.

Il principale alcaloide della *Coca Eritroxilon coca*) è la *cocaina* $= C_{17}H_{21}NO_4$ che per riscaldamento con acidi energici dà alcol metilico, acido benzoico ed ecgonina.

L'*ecgonina* è un derivato α-carbossilico della tropina ed ha la formola:

```
                 /COOH
CH2—CH—CH
 | CH3.N      >CH OH
      |      /
CH2—CH—CH2
```

e la cocaina è il suo etere metilbenzoico; quindi la sua formola può scriversi: $C_7H_{11}NO.\begin{cases}O.CH_3\\OC.C_6H_5.\end{cases}$

Da molte altre piante si estraggono alcaloidi; alcuni dei quali sono bene determinati e studiati, e altri rimangono ancora da conoscersi più intimamente.

Fra i meglio studiati citeremo la *nicotina* $C_{10}H_{14}N_2$, la *piperina* $C_{17}H_{19}NO_3$, e poi la *sinapina*, l'*aconitina*, la *colchicina*, la *josciamina*, la *delfina*, la *fisostigmina*, ecc.

In conclusione, gli alcaloidi formano una categoria [illegible] di prodotti organici, quasi sempre eterociclici, che hanno a comune le proprietà basiche, ma presentano l'uno dall'altro diversa costituzione molecolare: ed a misura che si definisce la struttura di qualcheduno di essi, si passa dal gruppo speciale degli alcaloidi ad altre categorie di composti, ad essi maggiormente affini. Valga l'esempio della caffeina e della teobromina per tanto tempo comprese tra gli alcaloidi, ed oggi poste tra i derivati della xantina.

Sostanze proteiche

114. Generalità. — Il gruppo di composti designato col nome di sostanze ***proteiche***, comprende composti di somma importanza per la vita animale e vegetale, poichè formano parte essenziale di ogni cellula vivente.

La loro composizione, è in gran parte ancora ignota, ed anzi allo studio di questa sono attualmente diretti i lavori di gran numero di cultori della chimica e della biografia

Queste sostanze sono tutte azotate, e si trovano nelle piante e in maggiore abbondanza negli animali. Sono fra i principali costituenti del protoplasma, e però diconsi materie plastiche o *proteiche*. Primeggia fra tutte (perchè più nota e più facile a studiarsi) l'*albumina*, che esiste quasi pura nel chiaro dell'uovo e nel siero del sangue.

Le proteine offrono non poche difficoltà allo studio, perchè non cristallizzano, se non per eccezione, sono insolubili nell'alcol e nell'etere; e nello sciogliersi cogli alcali e cogli acidi alcun poco si alterano. Al calore presto si scompongono e sono in genere facilmente alterabili. Per molti caratteri si somigliano alquanto fra loro.

La loro composizione molecolare è molto complessa. L'attenzione dei chimici si fissò dapprima sul gruppo di sostanze proteiche che maggiormente assomigliano l'albumina dell'uovo, su quelle che formano i più importanti tessuti organici animali (muscoli, nervi ecc.) e su altre che si trovano nel latte e nel sangue degli animali).

Quasi tutte queste sostanze contengono zolfo, e talora piccola quantità di fosforo. Sceverate dalle materie minerali, che contengono per lo più in piccole quantità, le proporzioni centesimali dei costituenti sono le seguenti:

carbonio	da	50,0	a	54,9 %
idrogeno	»	6,8	»	7,3 »
azoto	»	15,4	»	17,6 »
ossigeno	»	20,0	»	23,5 »
zolfo	»	0,3	»	2,5 »

Una parte dello zolfo dell'albumina si separa allo stato di solfuro

potassico per riscaldamento cogli alcali diluiti, mentre il rimanente si può riconoscere solo decomponendo la sostanza con gli alcali concentrati o acido nitrico; perciò la formola empirica più semplice che si deduce dall'analisi elementare dell'albumina, poichè fu dimostrato che lo zolfo entra nella molecola almeno con due atomi, è $C_{144}H_{224}N_{36}O_{44}S_2$; il peso molecolare sarebbe 3224.

Secondo Hofmeister si può ammettere il rapporto generale approssimativo espresso dalla formola $C_{450}H_{720}N_{116}O_{140}S_6$, a cui corrisponde il peso molecolare di 10116; e per alcuni albuminoidi pare ormai sicuro che il peso molecolare sia ancora assai superiore.

La loro costituzione chimica non è però finora bene conosciuta, per quanto studi recenti tendano a risolvere siffatto problema con buone speranze di successo.

Scomponendo le proteine con acidi o con soluzioni concentrate di potassa, o di idrati alcalino-terrosi, si ottengono numerosi prodotti, quali sono fra gli altri, acido carbonico e ammoniaca nelle proporzioni corrispondenti all'urea, e poi acidi grassi, acidi ammidati, come acido aspartico, glutammico, glicocolla, leucina e tirosina, ecc. Su tutti prevale la *leucina*, che è acido *α-amminoisobutilacetico* = $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH)_2).CO.OH$. La *tirosina* è un derivato aromatico e precisamente acido *ammino-p-ossilfenilproprionico* = $(OH)C_6H_4.CH_2.CH(NH_2)CO.OH$.

Si trovano inoltre nei prodotti di decomposizione delle sostanze proteiche composti a nucleo azotato (eterociclici) come l'acido α-pirrolidincarbonico, il triptofano, (1) l'acido β-indolacetico e composti affini.

Finalmente composti solforati come la *cistina*.

$$\begin{array}{l} CO_2H\text{-}CH(NH)_2\text{-}CH_2\text{-}S \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CO_2H\text{-}CH(NH)_2\text{-}CH_2\text{-}S \end{array}$$

e composti del fosforo contenenti il radicale dell'acido fosforico come l'acido nucleinico.

Sembra perciò che la loro molecola contenga molti residui di acidi ammidati, di urea, di sostanze aromatiche, e in qualche caso, di materie carboidrate.

Le sostanze proteiche si possono dividere nei seguenti gruppi:

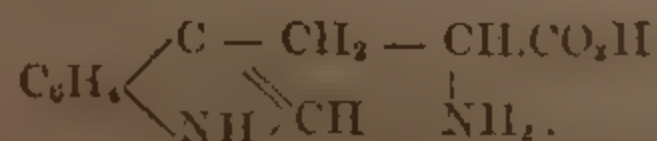
1°. ***Proteine native***, che comprendono le *protamine*, gli *istoni*, le *albumine*, le *globuline*, le *fibrine* e le *nucleoalbumine*.

2°. ***Prodotti di trasformazione delle proteine***, che comprendono le *proteine denaturate* (cioè *acidalbumine* o *sintonine* e *albuminati*), le *albumose* e i *peptoni*.

3°. ***Proteidi***, combinazioni di proteine con altre sostanze spesso complesse, che comprendono i *nucleo proteidi*, le *emoglobine* ed i *glicoproteidi*.

---

(1) Il triptofano è ac. β-indolamminpropionico:

$$C_6H_4 \begin{cases} C - CH_2 - CH.CO_2H \\ \quad\; \| \qquad\qquad\quad | \\ NH\text{-}CH \qquad\;\; NH_2 . \end{cases}$$

4°. ***Albuminoidi***, che formano la parte principale del tessuto cartilagineo e dell'epidermide degli animali

Diamo un breve cenno dei principali costituenti ciascun gruppo:

115. **Proteine native.** — Le più semplici tra esse e le meglio studiate sono le ***protamine***; queste contengono una percentuale di azoto molto più elevata (fino a 25 %) delle altre proteine, hanno comportamento basico assai pronunziato e dànno perciò sali (solfati, picrati e cloroplatinati) cristallizzabili. Sono formate in prevalenza da diamminoacidi e specialmente *arginina*:

$$CO_2H.CH(NH_2).(CH_2)_3.NH.C(NH)NH_2.$$

Sono precipitate dagli alcali e dai reattivi generali degli alcaloidi.

Vennero isolate dallo sperma di alcuni pesci e dalla loro origine ritraggono il nome (*sturina*, *salmina*, *clupeina*, *scombrina*, *ciprinina*, ecc. Secondo Kossel conterebbero non più di 4 o 5 gruppi atomici diversi, e cioè: *a*) il gruppo formatore (gruppo guanidinico); *b*) il gruppo dell'*ornitina* (acido α δ diammino valerianico); *c*) il gruppo della *lisina* (ac. α-ε diammino capronico); *d*) il gruppo della *alanina*) ac. α-ammino proprionico). Non contengono solfo nè gruppi di idrati di carbonio.

Gli **istoni** sono sostanze proteiche molto basiche, si trovano specialmente nei tessuti ricchi di cellule, probabilmente in combinazione cogli acidi nucleici. Vengono precipitati dai reattivi degli alcaloidi a reazione acida ed anche neutra. Contengono solfo ed una percentuale d'azoto che sta fra quello delle protamine e quello delle altre proteine.

Ne furono isolati dai leucociti della glandula timo, dai corpuscoli rossi del sangue e dai testicoli di alcuni pesci. Per scissione idrolitica dànno notevoli quantità di diamminoacidi.

Le ***Albumine*** sono le sostanze proteiche più note e più comuni, possono cristallizzare e sono perciò *specie chimiche*, sono solubili in acqua, negli acidi diluiti, negli alcali e nelle soluzioni saline neutre. Per questo ultimo carattere si distinguono dalle globuline, che sempre le accompagnano. Sono precipitate dalle soluzioni saline acidificate con acido acetico, e vengono coagulate dal calore.

L'albumina più comune si trova in grandi quantità nell'uovo (albume) e nel siero di sangue, da cui si prepara industrialmente con varî processi essendo usata per le carte fotografiche, nella stampa dei tessuti, come chiarificante in enologia, ecc.

Le *globuline* (sieroglobuline, fitoglobuline, lattoglobuline) sono insolubili in acqua, solubili in acidi ed alcali diluiti, vengono precipitate a 30° da soluzioni di $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$ ed in parte anche da NaCl. Si coagulano al calore, non cristallizzano.

Le *fibrine* (fibrinogeno, miosina) sono proteine che si rapprendono per azione di alcuni fermenti, divenendo così insolubili nell'acqua e nei sali. Con alcol o con calore subiscono una ulteriore coagulazione. Sbattendo il sangue fresco all'aria si forma una massa coagulata, che ben lavata è completamente bianca (fibrina del sangue).

Le ***nucleoalbumine*** (*vitellina*, *caseina*, ecc.) contengono fosforo e nei loro prodotti di decomposizione non dànno basi xantiche (dif

ferenza dai nucleoproteidi). Sono di natura acida, scompongono i carbonati, sono poco solubili in acqua, si salificano cogli alcali, ed allora non coagulano più nè col calore, nè coll'alcool.

La caseina del latte coagula col *caglio* e con acidi diluiti a 70°, ha grandissima importanza nella preparazione dei formaggi e preparasi anche in grandi quantità dal latte magro (privato di grassi) per far vernici e sostanze succedanee del celluloide e per apprettare i tessuti e la carta. Salificata in diversi modi forma alimenti concentrati molto digeribili (*plasmon*, *nutrosa*, *tropon*, ecc.).

116. Prodotti di trasformazione delle proteine. — Per moderata idrolisi delle proteine, quale per es. avviene per azione del succo gastrico, si ottengono prodotti che dànno ancora le reazioni generali di quelle (insolubilità in alcol, reazione del biureto, reazione xantoproteica) e si dicono *albumose* e *peptoni*. Le albumose sono più vicine alle proteine, i peptoni invece agli *amminoacidi*.

Le albumose sono solubili, non si coagulano e sono precipitate da alcune soluzioni saline (specialmente $(NH_4)_2SO_4$). I peptoni sono prodotti di decomposizione più avanzata, che presentano ancora alcune reazioni cromatiche delle proteine e segnatamente quella del biureto.

Per ulteriore scissione dànno direttamente amminoacidi.

Le *proteine denaturate* o salificate (sintonine o acidalbumine e albuminati) hanno carattere spiccatamente acido. Sono insolubili in acqua e soluzioni saline, si sciolgono in HCl dil. o soluzione di soda.

117. Proteidi o proteine complesse. — In questo gruppo si annoverano le ***nucleine*** o ***nucleoproteidi***, che ricevono questo nome per essere i costituenti principali del nucleo delle cellule. Risultano dalla combinazione di una proteina con *acido nucleinico*, che è una combinazione dell'acido fosforico con basi xantiche o puriniche (vedi pag. 566). La loro composizione è assai diversa da quella delle proteine ($C = 41\,\%$; $O = 31\,\%$; $P = 5{,}7\,\%$ circa). Hanno carattere fortemente acido, essendo acidi bibasici, e dànno le reazioni cromatiche delle proteine.

Le ***emoglobine*** sono combinazioni di una proteina con una sostanza colorata contenente ferro. Così ad esempio l'*emoglobina*, che costituisce in gran parte i globuli rossi del sangue dei vertebrati e ha grande importanza fisiologica nella respirazione essendo il veicolo dell'ossigeno nella compagine dei tessuti. La sua formola probabile è $C_{758}H_{1023}N_{195}O_{218}FeS_3$ ammettendo che contenga almeno un atomo di ferro ed il suo peso molecolare sarebbe perciò = 16659. Essa consta di un nucleo proteico di un'albumina detta *globina* unita ad una sostanza detta *ematina*, che avrebbe la composizione espressa dalla formola $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$ (ovvero $C_{34}H_{34}N_4FeO_5$). L'emoglobina è poco solubile nell'acqua fredda, ha reazione acida, coagula a 64° e resiste anche all'azione della *tripsina*.

I corpuscoli rossi del sangue ne contengono fino al 95 % e si trova anche nei muscoli e nelle parti del corpo che da essa appunto ricevono il colore. Cristallizza in forme diverse a seconda degli animali da cui proviene. È capace di combinarsi con molti gas; così coll'ossigeno forma la *ossiemoglobina*, che trovasi nel sangue arterioso; questa perdendo poi ossigeno — che cede ai

tessuti nel percorso del corpo [illegible] forma la *carboemoglobina* [illegible] dosi all'anidride carbonica, che [illegible] *carboemoglobina* nei polmoni si trasforma di bel nuovo in *ossiemoglobina*. A[illegible] sorbe rapidamente l'ossido di carbonio e forma la *carbossiemoglobina*, sostanza assai stabile, che non è più capace [illegible] ossigeno e porta [illegible] la morte dell'animale che abbia respirato ossido di carbonio.

L'*emoglobina* trattata con acido acetico e cloruro sodico dà il cloridrato di ematina o *emina*, cristallizzata in caratteristici cristalli aghiformi [illegible] (ricerca questa preziosissima per identificare tracce di sangue).

I ***glicoproteidi*** sono combinazioni di proteine con sostanze zuccherine. A questo gruppo, che comprende le sostanze proteiche più povere d'azoto (11,7 – 12,3 %) appartengono le *mucine*.

Insolubili in acqua, si sciolgono in poca acqua di calce dando una soluzione filante, schiumosa, che non coagula pel calore, nè per HNO_3.

Idrolizzati con acidi od alcali si scindono in zucchero, peptoni e sintonine.

118. **Albuminoidi.** — Con questo nome, adoperato in addietro per comprendere tutte le sostanze di natura proteica, si denominano oggi alcune di queste sostanze ricche di zolfo, che formano la parte principale del tessuto cartilaginoso e dell'epidermide degli animali. Le principali sono:

L'*elastina*, che forma la parte elastica dei tendini e dei legamenti animali: è insolubile negli acidi e negli alcali diluiti, e con questi ultimi perde *tutto* il suo zolfo. La *cheratina*, che è il componente fondamentale dell'epidermide, delle unghie, corna, capelli e penne. Contiene circa il 4,5 % di S, che in parte è asportato dall'acqua bollente; è insolubile in acqua, ma per forte pressione e meglio in presenza di alcali si scioglie scomponendosi parzialmente.

La cheratina dà con acido nitrico la reazione xantoproteica (colorazione gialla) e da ciò appunto le macchine gialle che quest'acido forma sulla pelle e sulla lana.

Si comprendono pure fra le sostanze albuminoidi le *materie collagene* (osseina, gelatina), che si convertono in *colla* per l'azione dell'acqua bollente.

I ***collageni*** costituiscono la parte più importante delle cartilagini. Contengono la massima quantità di azoto (oltre il 17 %; non dànno per decomposizione nè *tirosina*, nè *triptofano*; ma *glicocolla*, *leucina*, *asparagina*, ed *acido glutammico*; non contengono zolfo facilmente separabile. La *gelatina* ottenuta da esse non è precipitata dall'acido nitrico o da acidi minerali, ma dall'acido tannico e dal sublimato corrosivo acidificato con acido cloridrico.

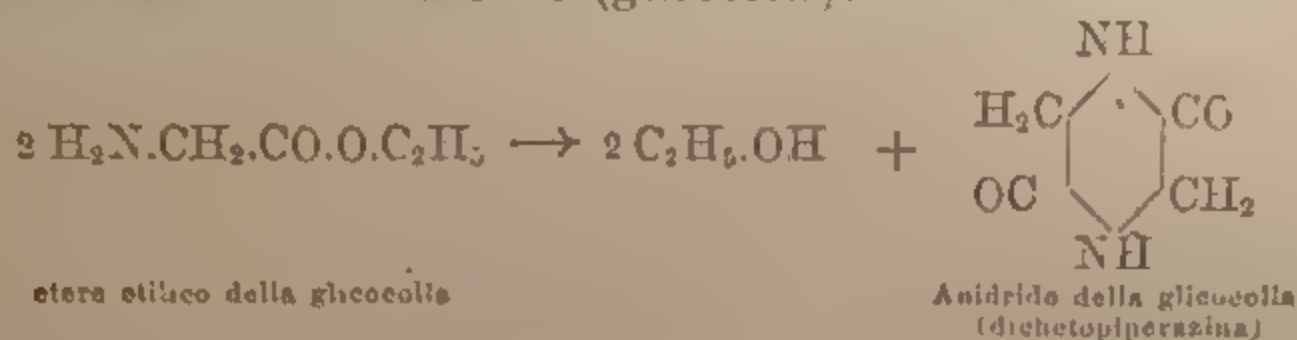
119. **Proteine varie.** — In certi animali si trovano alcune sostanze azotate assai prossime ai collageni ed all'elastina. Tra queste ha speciale importanza la *spongina*, costituente principale delle spugne assai vicino per natura ai collageni, ma più stabile di quelli rispetto agli alcali. La *corneina* forma il corallo e dà per idrolisi anche leucina. La seta per prolungata ebullizione con acqua si scinde in *fibroina* e *sericina* o *colla di seta*, che è formata da gelatina e proteine. La fi-

broina si scioglie in acidi energici eliminando NH_3 e formando [illegible] *sericoina*; per idrolisi completa dà tirosina e glicocolla [illegible]
Anche gli *enzimi* (v. sotto) appartengono alle proteine complesse.

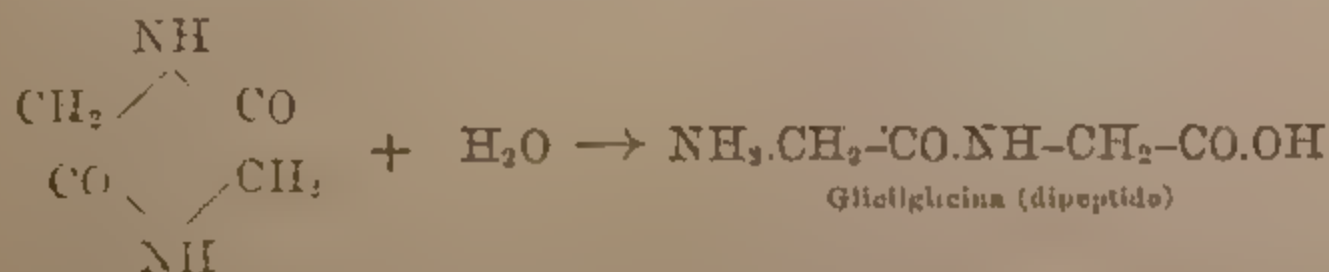
120. Conoscenze attuali sulla struttura delle proteine. — I numerosi composti ben definiti, che si ottengono nella idrolisi delle sostanze proteiche, nonchè dall'elevatissimo loro peso molecolare si può accertare la grande complessità della loro costituzione. Recentemente E. Fischer è riuscito a dimostrare che i vari acidi ammidati si uniscono fra loro per legame ammidico ed a riunire per sintesi diversi resti di amminoacidi fra loro, ottenendone composti da lui detti *polipeptidi*, i quali hanno molta somiglianza coi peptoni. Il modo con cui il Fischer è riuscito a tali sintesi è fondamentalmente il seguente.

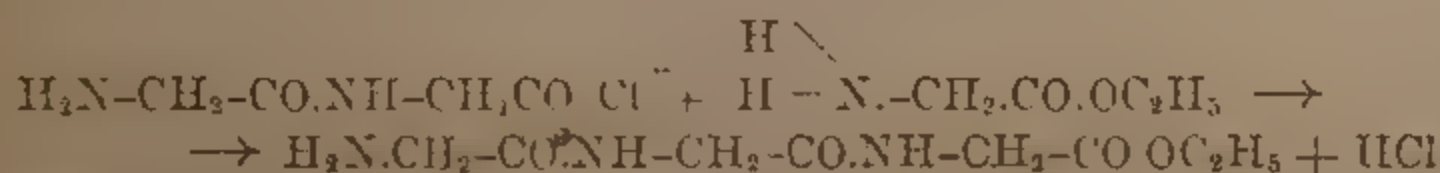
Gli eteri degli acidi ammidici perdono assai facilmente (talora anche a temperatura ordinaria) due molecole di alcol per trasformarsi in anidridi. Così l'etere etilico dell'acido ammidacetico (glicocolla):

$$2\,H_2N.CH_2.CO.O.C_2H_5 \longrightarrow 2\,C_2H_5.OH + \begin{array}{c} NH \\ H_2C \quad\; CO \\ OC \quad\; CH_2 \\ NH \end{array}$$

etere etilico della glicocolla — Anidride della glicocolla (dichetopiperazina)

Per azione di alcali diluiti questa anidride assorbe una molecola d'acqua e forma un *dipeptide*:

$$\begin{array}{c} NH \\ CH_2 \quad\; CO \\ CO \quad\; CH_2 \\ NH \end{array} + H_2O \longrightarrow NH_2.CH_2\text{-}CO.NH\text{-}CH_2\text{-}CO.OH$$

Glicilglicina (dipeptide)

Trattando il dipeptide con cloruro di fosforo si ottiene il cloruro acido corrispondente, in cui il gruppo COOH è convertito in CO.Cl. Questo cloruro è capace di reagire coll'etere di un altro amminoacido:

$$H_2N\text{-}CH_2\text{-}CO.NH\text{-}CH_2CO\,Cl + \overset{H\diagdown}{H-N}.\text{-}CH_2.CO.OC_2H_5 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H_2N.CH_2\text{-}CO.NH\text{-}CH_2\text{-}CO.NH\text{-}CH_2\text{-}CO\,OC_2H_5 + HCl$$

e da quest'ultimo composto per saponificazione si ottiene un tripeptide. Con mezzi consimili il Fischer è giunto fino alla sintesi di diversi *eptapeptidi*. Questi hanno a comune coi peptoni le seguenti proprietà; sono facilmente solubili in acqua, o almeno negli acidi ed alcali diluiti, sono insolubili in alcol; fondono decomponendosi sopra 200°; sono di sapore amaro; precipitano con acido fosfowolframico, e dànno la reazione del biureto, tanto più netta quanto più sono complessi. Fischer ritiene che i peptoni non siano altro che una miscela di polipeptidi. La separazione di varî prodotti di disfacimento delle sostanze proteiche ha fatto pure un notevole progresso per merito del Fischer, che ha trovato che gli eteri degli amminoacidi distillano (a differenza degli acidi stessi) senza decomporsi e possono così essere separati per distillazione frazionata.

Fermentazione e putrefazione

121. Fermenti ed enzimi. — Appartengono alle sostanze proteiche complesse alcune sostanze, che agiscono come *fermenti*; come sostanze cioè che hanno le proprietà di determinare, date le condi-

zioni opportune, delle reazioni chimiche speciali, alcune delle quali abbiamo studiate nel trattare dei liquidi alcolici fermentati e delle materie carboidrate. La loro è azione paragonabile all'*azione catalitica*, che esercitano in molte combinazioni il platino spugnoso e le soluzioni colloidali dei metalli, poichè esercitano la loro azione senza distruggersi ed anche quando sono in quantità minima.

Abbiamo detto alcuni e non tutti, perchè riconoscemmo già che alcuni fermenti, come il fermento acetico, il fermento butirrico, il lievito di birra, ecc. non sono altro che organismi cellulari protoplasmatici, veri esseri viventi, che si nutrono e si producono, e che debbono contenere sostanze idrocarbonate, grasse, azotate, e minerali come tutti i microrganismi animali e vegetali; però è provato che, in molti casi almeno, l'azione di tali organismi viventi è dovuta all'azione di un'*enzima*, che essi producono.

Non è nostro compito trattenerci su questi fermenti organizzati, lo studio dei quali, inaugurato con mezzi nuovi da Pasteur (1862), ci allontanerebbe dai limiti in cui abbiamo dovuto mantenere questo *corso*.

Basterà dire che i prodotti della fermentazione variano a seconda delle sostanze che fermentano e a seconda della natura del fermento; come vedemmo in uno stesso liquido, nel vino, si originano composti ben diversi, secondo che vi esistono le cellule del fermento alcolico o del fermento acetico.

Più comunemente si produce acido acetico per l'azione del *Bacterium aceti*. In altre condizioni e in altri liquidi si sviluppa talora *B. acidi lactici*, che è capace di produrre acido lattico dalle materie zuccherine: in condizioni poi affatto diverse vive un altro organismo, il fermento butirrico che come dicemmo opera una diversa scomposizione dello zucchero. Il fermento *mannitico* scinde invece le sostanze zuccherine in acido lattico e mannite.

Hanno poi una qualche relazione con le sostanze proteiche i così detti *fermenti solubili* o *chimici*, i quali però pare non contengano zolfo nella loro molecola.

Questi composti vogliono essere detti più propriamente **enzimi, zimasi** o fermenti non organizzati. Si sogliono ravvicinare alle proteine, perchè sottoposti all'analisi hanno rivelato quasi uguale composizione centesimale, e perchè anche le loro proprietà fisiche e chimiche mostrano una certa relazione con quelle. Essi agiscono per lo più per idratazione, rendendo solubili molte sostanze insolubili. Spesso operano trasformazioni simili a quelle dei fermenti veri e proprî od organizzati.

In seguito alle esperienze di Wurtz e di Detmer si riteneva che gli enzimi si producessero in certe condizioni a spese dei fermenti organizzati, i quali sarebbero così la prima e vera causa delle fermentazioni, mentre gli enzimi o fermenti solubili sarebbero soltanto agenti indiretti o secondarî.

Ma gli enzimi sono sempre il prodotto biologico di esseri viventi e non sempre di fermenti (come la diastasi, la ptialina, ecc.); anzi oggi si opina che i fermenti organizzati agiscano per l'enzima che

producono (detto *enzima* o *tossina*, a seconda che è innocuo o nocivo alla vita degli esseri superiori. È stato isolato nel 18[illegible] anche l'enzima alcolizzante (*alcolasi*) dal *Saccharomyces ellipsoideus*.

I meglio conosciuti di tutti sono la *diastasi* (dei semi dei cereali in germogliazione), l'*emulsina* o *sinaptasi* (delle mandorle), la *mirosina* (della senapa), la *ptialina* (della saliva), la *pepsina* (del succo gastrico), la *pancreatina* (pel succo pancreatico), ecc.

Diastasi. — Esiste in molti semi nel periodo di germogliamento, ed è la materia che determina la idratazione dell'amido (perciò è ora detta anche *amilasi*) convertendolo in destrina e poi in glucosio. Si ottiene dall'orzo germogliato, trattandolo con acqua e precipitando la soluzione con alcol concentrato. La diastasi purificata e seccata a bassa temperatura, è polverulenta e solubile nell'acqua. Basta piccola quantità di essa per indurre idratazione in una gran massa di amido. Agisce prontamente a mite temperatura; oltre i [illegible] perde ogni azione.

La **ptialina** è, per così dire, la diastasi animale. Esiste nella saliva, e compie sulle sostanze amidacee dei cibi lo stesso ufficio di saccarificazione che ha nei semi la diastasi.

Nell'apparato digestivo degli animali può compiere uguale funzione la **pancreatina** del succo pancreatico.

Emulsina. — La emulsina (o *sinaptasi*) esiste in molti semi oleosi, e noi stessi l'abbiamo ricordata come agente dello sdoppiamento dell'amigdalina.

Decompone le materie grasse in glicerina e acidi grassi; e sembra che sia un composto analogo a quello che esiste nel succo pancreatico insieme alla pancreatina; da questo il succo pancreatico trarrebbe il potere che ha di digerire o emulsionare anche le materie grasse.

Pepsina. — La pepsina esiste nel succo gastrico e passa nei succhi intestinali disciolta insieme con acido cloridrico e lattico.

Si prepara con varî procedimenti. Pura è amorfa, bianco giallastra, polverulenta, capace di sciogliere la fibrina e le altre sostanze proteiche coagulate trasformandole in *peptoni*, che essendo solubili e non coagulabili sono sostanze azotate di facile assimilazione. Nell'organismo degli animali ha quindi speciale importanza per la digestione delle sostanze proteiche.

Altri enzimi più di recente studiati sono la *invertina* (o *invertasi*), che sdoppia la molecola del saccarosio in destrosio e levulosio; le *citasi* (o *cellulasi* che sciolgono il cellulosio trasformandolo in gelatina solubile e sono contenute nei funghi parassiti, che perforano la membrana degli ospiti; le *ossidasi*, che esercitano notevole azione ossidante sui composti dei quali sono poste a contatto in presenza dell'aria.

Fra queste è notevole la *laccasi*, che determina l'ossidazione della *lacca* dei cinesi e dei giapponesi, estratta dal succo di alcune piante del genere *Rhus*. Il succo di queste piante, che appena estratto è bianchissimo e di consistenza di crema, diviene al contatto dell'aria, nero e durissimo per l'azione di una *ossidasi* che contiene, e di tale proprietà si approfitta per la fabbricazione delle famose vernici conosciute col nome di *lacche cinesi*.

122. **Putrefazione.** — Tutte le sostanze animali e vegetali azotate, e specialmente le materie proteiche, lasciate esposte all'aria umida si decompongono, sviluppando prodotti gassosi di odore spiacevole, ripugnante; o come si dice in una sola parola *putrefanno*.

Molte sostanze non azotate esposte all'aria umida e all'azione moderata del calore si scompongono: ma in questo caso hanno luogo per lo più fenomeni di fermentazioni; mentre si dicono di putrefazione solo quelli che avvengono nella scomposizione delle sostanze proteiche, e che sono caratterizzati dalla emissione di gas putridi.

La putrefazione è fenomeno molto complesso, in cui avvengono di pari passo ossidazioni e riduzioni. La esclusione dell'aria modifica l'andamento della putrefazione anche se incominciata.

Oltre l'aria è necessaria la presenza di umidità; ed è notorio che le sostanze proteiche più alterabili, quando sono disseccate non putrefanno altrimenti. Finalmente è facilitato il fenomeno di putrefazione da una moderata temperatura.

La putrefazione è accompagnata dall'apparizione di organismi microscopici cellulari (vibrioni, bacterii, micrococchi, ecc.) che si riproducono attivamente e che sono la vera causa del fenomeno di cui discorriamo, tanto che distruggendo col calore e con speciali sostanze *(antisettici)* i germi di tali organismi, diffusi ovunque, la putrefazione non avviene più.

Alcuni di questi microrganismi han bisogno per vivere e per riprodursi dell'aria, e questi sono detti *aerobi*; altri si sviluppano ed esercitano la loro azione anche al di fuori del contatto dell'aria (ossigeno) e diconsi perciò *anaerobi.*

La putrefazione, adunque è un insieme di fenomeni di *fermentazione putrida*, la cui caratteristica è l'odore fetido che si svolge, e che è dovuto all'idrogeno solforato, all'ammoniaca, alle ammine, ai carburi d'idrogeno e ai prodotti solforati, che si producono nella decomposizione specialmente delle molecole complesse degli albuminoidi.

Si può prevenire, combattere e anche fermare il processo di putrefazione uccidendo gli organismi che la provocano, mediante alta temperatura, diseccando perfettamente le sostanze putrescibili, specialmente se mescolate bene con sale marino: e finalmente mercè sostanze speciali, alcune delle quali conosciutissime (*sublimato corrosivo*, *acido fenico*, *acido salicilico*, ecc.) e con termine generico denominate *antisettici*, le quali, anche in piccola dose, distruggono o arrestano la vita dei microrganismi.

INDICE ANALITICO ALFABETICO

A

B

C

D

E

I

K

L

M

N

O

P

R

S

T

U

V

W

X

Z

BIBLIOTECA DEGLI STUDENTI

Notizie di storia, di lettere, di scienza e d'arte

Volumi in-32, edizione accuratissima

Raccogliere in volumetti manevoli, di piccola mole e di modico prezzo le più svariate notizie utili alla generale coltura, in modo che a tutti divengano agevolmente accessibili, e a chi già le ha acquistate nei libri maggiori, possano più facilmente e con poca fatica esser richiamate e mantenute nella memoria, come avviene dei disegni che riproducono in piccolo qualche opera d'arte; ecco lo scopo della nostra *Biblioteca degli Studenti*, la quale non è più oramai, una collezione di semplici " riassunti per tutte le materie d'esame " come fu da principio, ma una raccolta di lavori coscienziosi, in cui con rapida brevità, ma con rigore scientifico, s'intende a divulgare le più svariate cognizioni, fra le quali ci preme di richiamare particolare attenzione sulle vite dei nostri grandi. La bontà dello scopo e il valore degli autori che finora ci hanno onorato della loro collaborazione confidiamo che durino ad assicurarle il favore del pubblico, che ha bene mostrato finora di apprezzarne e comprenderne l'utilità.

BIZZARRINI G. — ***Vade Mecum Scolastico.*** In armonia con le disposizioni ministeriali emanate a tutto il 31 gennaio 1915. Un volume in-32 . . . . L. 3 —

G. L. — ***Repertorio di matematiche e fisica elementari.*** 13ª edizione. Volumetto in-64 elegantemente legato . L. 3 80

— ***Repertorio di matematiche superiori.*** 4ª edizione. Volumetto in-64 elegantemente legato . . . . L. 4 80

NIERI I. — ***Cento racconti popolari lucchesi.*** 3ª edizione. Un vol. in-16 con ritratto dell'autore. . . . . . . L. 5 —